

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Fakulta strojní

Katedra energetiky

Posouzení vlivu granulometrie paliva na výtěžnost produktů
při termické degradaci organických paliv s využitím
experimentálního zařízení

Impact Assessment of the Particle Size on the Production
Yield in the Thermal Degradation of Organic Fuels

Student:

Bc. Ondřej Humpolec

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Veronika Sassmanová, Ph.D.

Ostrava 2016

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta strojní
Katedra energetiky

Zadání diplomové práce

Student:

Bc. Ondřej Humpolec

Studijní program:

N2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

2302T006 Energetické stroje a zařízení

Téma: Posouzení vlivu granulometrie paliva na výtěžnost produktů při termické
degradaci organických paliv
Impact Assessment of the Particle Size on the Production Yield in the
Thermal Degradation of Organic Fuels

Jazyk vypracování:

čeština

Zásady pro vypracování:

Diplomová práce bude obsahovat:

1. Rešerši literatury s vyhodnocením významu principu a výhod pyrolyzního procesu v porovnání s jinými technologiemi. Příklady vybraných realizovaných zařízení a technologií využívajících pyrolyzní rozklad v ČR a ve světě.
2. Návrh, realizaci a vyhodnocení série experimentálních měření s využitím experimentálního zařízení pro zvolený druh paliva, včetně jeho granulometrické úpravy. Energetickou bilanci experimentálního zařízení.
3. Na základě vyhodnocení měření navrhněte doporučení eventuálních konstrukčních změn na experimentálním zařízení.
4. Výkresová dokumentace bude obsahovat vhodné konstrukční úpravy experimentálního zařízení.

Seznam doporučené odborné literatury:

BASU, P. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. 2 edition. Academic Press, 2013. pp. 530. ISBN 978-0-12-396488-5.
DUBOIS, E., MERCIER, A. Energy Recovery. Nova Science Publishers Inc., 2010. pp. 329. ISBN 978-1-60741-065-6.
BRIDGWATER, A. V. Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste. Cpe Press, 2003. pp. 716. ISBN 1872691773.
MOLDOVEANU, S. C. Analytical Pyrolysis of Synthetic Organic Polymers. Elsevier Science, 2005. pp. 714, ISBN 0-444-51292-6.
Studie zařízení na pyrolytický rozklad odpadů, FITE a.s. & VŠB – TUO, FS, Ostrava, 2010, pp. 46.
ČÍŽKOVÁ, A. Možnosti využití pyrolýzy v oblasti nakládání s komunálním odpadem, Disertační práce, HGF, VŠB – TU Ostrava, 2011.

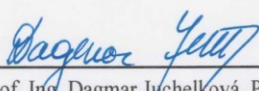
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.


Vedoucí diplomové práce: **Ing. Veronika Sassmanová, Ph.D.**

Datum zadání: 31.10.2015

Datum odevzdání: 16.05.2016




prof. Ing. Dagmar Juchelková, Ph.D.
vedoucí katedry


doc. Ing. Ivo Hlavatý, Ph.D.
děkan fakulty

Tímto bych chtěl poděkovat lidem, kteří mi pomohli při práci na mé diplomové práci. Hlavně moc děkuji vedoucí mé diplomové práce Ing. Veronice Sassmanové, Ph.D. za pomoc, podporu a mnoho zkušeností, které jsem mohl získat pod jejím vedením. Také bych chtěl poděkovat Bc. Janu Kielarovi za pomoc při experimentálních měřeních. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat své rodině a přítelkyni za trpělivost a podporu za dobu mého studia.

Místopřísežné prohlášení studenta

Prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci včetně příloh vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Ostravě16.5.2016.....

.....

podpis studenta

Prohlašuji, že

- jsem byl seznámen s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména § 35 – užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního a § 60 – školní dílo.
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen „VŠB-TUO“) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou (bakalářskou) práci užít (§ 35 odst. 3).

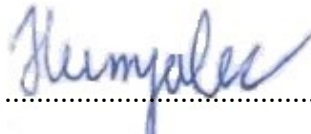
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude v elektronické podobě uložena v Ústřední knihovně VŠB-TUO k nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o kvalifikační práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO.

- bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.

- bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

- beru na vědomí, že odevzdáním své práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Ostravě : 16.5.2016


.....
podpis

Jméno a příjmení autora práce:

Bc. Ondřej Humpolec

Adresa trvalého pobytu autora práce:

Tichá 466, PSČ: 74274

ANOTACE DIPLOMOVÉ PRÁCE

HUMPOLEC, O. *Posouzení vlivu granulometrie paliva na výtěžnost produktů při termické degradaci organických paliv s využitím experimentálního zařízení: diplomová práce*. Ostrava: VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra energetiky, 2016, 70 s. Vedoucí práce: Ing. Veronika Sassmanová, Ph.D.

Předložená diplomová práce se zabývá posouzením vlivu granulometrie paliva na výtěžnost produktů při termické degradaci organických paliv s využitím experimentálního zařízení tedy pyrolýzou. Diplomová práce je rozdělena do několika kapitol. Problematice a principu pyrolýzy, včetně stručného zhodnocení materiálů vhodných pro pyrolýzní proces a technologiemi pyrolýzy, se věnuje první část této diplomové práce. Druhá část práce se věnuje popisu experimentální jednotky a shrnuje naměřené výsledky z výzkumu vlivu granulometrie na změnu ve výtěžnosti výstupních produktů zkoumaného pyrolýzního procesu. Součástí práce je i návrh na inovaci laboratorního zařízení.

ANNOTATION OF MASTER THESIS

HUMPOLEC, O. *Impact Assessment of the Particle Size on the Production Yield in the Thermal Degradation of Organic Fuels with the Use of the Experimental Equipment : Master Thesis*. Ostrava : VŠB –Technical University of Ostrava, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Power Engineering, 2016, 70 p, Thesis head: Ing. Veronika Sassmanová, Ph.D.

Master thesis is dealing the present thesis evaluates the influence of particle size fuel production yield in the thermal degradation of organic fuels using the experimental device thus pyrolysis. The thesis is divided into several chapters. issues of principle and pyrolysis, including a brief assessment materials suitable for the pyrolysis process and pyrolysis technologies, focuses on the first part of this thesis. The second part is devoted to description of experimental unit and summarizes the measured results of research on the effect of particle size change in the yield of final products examined pyrolysis process. The work also includes a proposal to upgrade laboratory equipment.

Seznam použitých zkratk, veličin, jednotek a symbolů	9
1 Úvod	11
2 Pyrolýza	12
2.1 Princip a popis pyrolýzního procesu	12
2.1.1 Pomalá pyrolýza	13
2.1.2 Rychlá pyrolýza	14
2.2 Termochemie a kinetika pyrolýzního procesu	15
2.3 Technologické parametry ovlivňující proces pyrolýzy	17
2.4 Produkty pyrolýzy	20
Pyrolýzní plyn	21
3 Odpadní materiály vhodné pro pyrolýzní proces	22
3.1 Komunální odpad a jeho vytríděné složky	22
3.2 Plasty	23
3.3 Pryže a Pneumatiky	24
3.4 Kaly ČOV a jiné	24
3.5 Uhlí	25
3.6 Biomasa	26
3.7 Hemicelulóza	26
3.8 Celulóza	27
3.9 Lignin	27
4 Porovnání technologie pyrolýzy s jinými technologiemi	28
4.1 Spalování	28
4.2 Zplyňování	29
5 Pohled na historii a současnost pyrolýzy	31
5.1 Historie pyrolýzy	31
5.2 Současnost pyrolýzy	32
5.2.1 Systém firmy Babcock	32
5.2.2 Systém firmy Balboa Pacific	33
5.2.3 Systém RCP (Recycled Clean Products)	33
5.2.4 Systém firmy Siemens - SBV (Schwel Brenn Verfahren)	34
5.2.5 Systém firmy Kema - HAMM	34
5.2.6 Systém firmy Choren – Carbon V	35
6 Praktická část	37
6.1 Energetická travina	37

7	Před úprava vstupního materiálu	39
7.1.1	Drcení materiálu	39
7.1.2	Peletizace materiálu	40
8	Popis experimentálního zařízení a dílčích experimentů	44
8.1.1	Popis experimentální pyrolýzní jednotky	44
8.2	Praktické experimenty na pilotní jednotce	50
8.2.1	Stanovení průměrné energetické hodnoty plynu	55
9	Energetická bilance experimentálního zařízení	56
10	Doporučená konstrukční vylepšení	59
11	Závěr	60
12	Citovaná literatura	62

Seznam použitých zkratk, veličin, jednotek a symbolů

Seznam použitých zkratk

EU	Evropská unie
ČOV	Čističky odpadních vod
USA	Spojené státy americké
ČR	Česká republika
Sb.	sbírky
BRKO	Biologicky rozložitelný odpad
RDF	Alternativní palivo z odpadů
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
SKO	Směsný komunální odpad
TZL	Tuhé znečišťující látky
TKO	Tuhý směsný odpad
PCDD	Polychlorované dibenzo-p-dioxiny
PCDF	Polychlorované dibenzofurany
PE	polyethylen
PP	polypropylen
PS	polystyrén
PVC	polivynilchlorid
PET	polyethylentereftalát
EN	Evropská norma
ČSN	Česká státní norma
CEN	Evropský výbor pro normalizaci
VB	Velká Británie
PLC	Programovatelný logický automat
C ₂ H ₆	Ethan
CO	Oxid uhelnatý
CO ₂	Oxid uhličitý
H ₂	Vodík
H ₂ S	Sulfan
CH ₄	Methan
N ₂	Dusík
NO _x	Oxidy dusíku
S	Síra
Se	Selen
SO ₂	Oxid siřičitý
ZnO	Oxid zinečnatý

Seznam použitých symbolů

η	účinnost	[%]
ΔH	reakční teplo	[kJ.mol ⁻¹]
K_{ztr}	koeficient ztrát	[-]
m	hmotnost	[kg]
P_0	příkon	[w]
p_0	tlak za standardních podmínek	[Pa]
P_n	tlak za normálních podmínek	[Pa]
Q_i	výhřevnost	[MJ/m ³ N]
T_0	teplota za normálních podmínek	[K]
T_n	teplota za normálních podmínek	[K]
V_n	objem za normálních podmínek	[m ³]
τ	čas	[s]

1 Úvod

V dnešní době je produkce a množství odpadů stále aktuálnější otázkou. Odpady se staly symbolem moderní společnosti. Na základě údajů, které uvádí Eurostat (statistický úřad EU) celková produkce odpadů ze všech ekonomických činností a domácností v EU-28 činila v roce 2008 2427 milionů tun, o dva roky později 2460 mil. tun a v roce 2012 již 2515 mil. tun. [1]

Hlavním tématem odpadového hospodářství je využít odpadní i bio-odpadní materiály na využitelné produkty s cílem získání energie a tím omezit ukládání odpadů na skládky.

Využívané primární energetické zdroje tvoří z 81 % fosilní paliva. Česká republika se ve využívání primárně energetických zdrojů oproti světovému průměru významně odlišuje. Hlavní energetickou surovinou je stále uhlí.

Snahou dnešní doby je nahradit alespoň část fosilních paliv jinými obnovitelnými zdroji energie, jako je např. účelově pěstovaná biomasa nebo odpadními materiály biogenního (rostlinného a živočišného původu) nebo organického původu (pryže, plasty, kaly z ČOV, ropné zbytky, směsi odpadů aj.).

Jedním z termických způsobů energetického využití různorodých materiálů je právě pyrolýza.

Cílem této diplomové práce je posouzení vlivu granulometrie, jakožto jednoho z technických parametrů ovlivňující výtěžnost výstupních produktů při termické degradaci. Jako vstupní palivo pro jednotlivé experimenty byl zvolen psineček veliký. Travnina, která byla vyšlechtěná v pícninářském ústavu v Rožnově pod Radhoštěm a je v našich geologických podmínkách pěstována pro energetické účely.

2 Pyrolýza

Pyrolýza je fyzikálně-chemický děj, termického charakteru, při kterém je materiál jako např.: odpad, tepelně zpracováván bez přístupu oxidačního media. [2] Pyrolýza je tedy proces, při kterém se energeticky využívají sekundární suroviny, pro výrobu energie. To přináší omezení spotřeby primárních energetických zdrojů.

2.1 *Princip a popis pyrolýzního procesu*

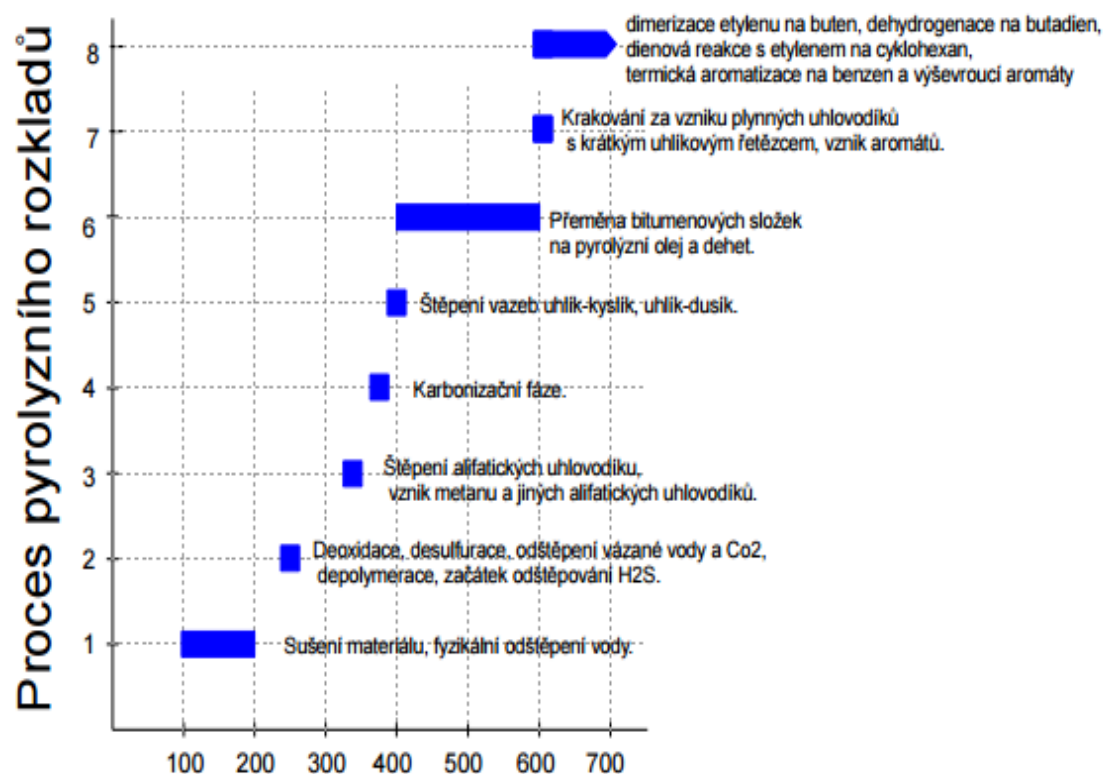
Během procesu pyrolýzy probíhá řada chemických reakcí, které jsou závislé na teplotě procesu. Rozdělení pyrolýzního procesu je z technologického hlediska podle teploty:

- pyrolýzní proces nízkoteplotní s teplotou $< 500^{\circ}\text{C}$
- pyrolýzní proces středně teplotní s teplotou $500 - 800^{\circ}\text{C}$
- pyrolýzní proces vysokoteplotní s teplotou $> 800^{\circ}\text{C}$ [3]

Nebo také podle fáze procesu pyrolýzního rozkladu:

- sušení vstupního materiálu
- karbonizace materiálu tzn.: na-uhelnatění
- tvorba směsi plynů - oddělení prchavé hořlaviny od pevného materiálu

V závislosti na dosažené teplotě, lze při pyrolýzním procesu sledovat řadu dějů, které je možné rozdělit do několika teplotních intervalů. Tyto intervaly jsou ukázány na obrázku: 2.1. V prvním intervalu teplot $100 - 200^{\circ}\text{C}$ dochází k odpaření volné i hrubé vody a k desorpci adsorbovaných látek (CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , N_2). Dále dochází k fyzikálnímu odštěpení vody, která je vázaná v původním materiálu. Tento proces je silně endotermický. K odstranění 1 kg vody z původního materiálu je zapotřebí cca 2250 kJ energie. Jestliže vstupní materiály obsahují velké množství vody (např.: čistírenské kaly, zvířecí mrva aj.), je vhodné před samotný pyrolýzní proces předradit sušírnu nebo lis, který se postará o odstranění přebytečné vody z materiálu. V teplotním rozmezí 200 až 270°C dochází k produkci plynu, který se skládá z CO a CO_2 . Při teplotách 270 až 500°C dochází k uvolňování velkého množství dehtových par, z materiálu odchází také vodní pára a CO_2 , vznikající odštěpováním hydroxylových a karboxylových skupin. Nejvíce produkovaným plynem je metan. Teplotou nad 500°C dosáhneme transformace plynné fáze a kapalné fáze na stabilní plyny jako např.: vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a metan. [4] A ustává vývoj dehtových par a v reaktoru zůstává tuhý zbytek. Při teplotě nad 600° odchází už jen plynné produkty. [5]



Obrázek č. 2.1: Grafické znázornění pyrolyzního rozkladu v závislosti na teplotě [6]

2.1.1 Pomalá pyrolýza

Starší označení pro pomalou pyrolýzu je karbonizace (zuhelnatění). Můžeme ji však nazvat také jako pyrolýzu konvekční.

Karbonizace je historicky známou formou pyrolýzy, která se používá pro výrobu dřevěného uhlí. Při karbonizaci je vstupní materiál pomalu zahříván na nízkou teplotu okolo 400°C.

Pomalá pyrolýza probíhá obecně za nižších teplot v rozmezí 400-600°C. Vyznačuje se dlouhou dobou setrvání plynných produktů v pyrolyzním reaktoru. Doba setrvání se pohybuje v rozmezí pár minut až několika dní. Hlavním produktem pomalé pyrolýzy je pyrolyzní koks, jenž může dosahovat výhřevnosti až 30 MJ.kg⁻¹. Pyrolyzní koks je ceněn jako palivo, které lze použít v energetice pro výrobu elektrické energie nebo tepla. [7] V tabulce: 2.1 jsou znázorněny jednotlivé typy procesu pyrolýz v závislosti na jejich hlavních produktech a času materiálu stráveném v reaktoru.

2.1.2 Rychlá pyrolýza

Teplotní rozmezí pro rychlou pyrolýzu je 500-900°C. Při rychlé pyrolýze setrvávají prchavé produkty velice krátkou dobu v reaktoru, setrvání těchto produktů je v řádu několika sekund. Rozdělení procesu podle času v tabulce: 2.1. Z toho důvodu, je třeba dbát na homogenizaci a správnou granulometrii vstupního materiálu, aby byla reakce co nejlepší. Primárním produktem rychlé pyrolýzy je pyrolýzní olej a to v zastoupení 70 až 75% hmotnosti vsázky. Olej má široké využití jako palivo a také zdroj chemických látek. [8] Rychlá pyrolýza se dále dělí na bleskovou pyrolýzu (doba setrvání je menší než jedna sekunda) a ultra-rychlou pyrolýzu (doba setrvání je menší než půl sekundy). Dnes se rychlá pyrolýza uplatňuje zejména pro zpracování biomasy. Vznikající produkty jsou bio olej a dřevěné uhlí. [7]

Tabulka č. 2.1: Pyrolýzní technologie a jejich hlavní produkty

Pyrolýzní proces ¹	Doba zdržení ²	Výsledné produkty ³
Karbonizace	Dny	Pyrolýzní koks (dřevěné uhlí)
Konvekční pyrolýza	5-30 min	Koks, olej, plyn
Rychlá pyrolýza	< 2 s	Plyn (až 55%) a Olej (až 35%)
Blesková pyrolýza	< 1 s	Plyn (15 – 20%), Olej (65 – 75%), Koks (10 – 15%)
Ultra rychlá pyrolýza	< 0,5 s	plyn

Vysvětlivky: 1 - Zvolená technologie procesu, 2 – čas materiálu strávený v reakční zóně, 3 – Hlavní produkty procesů

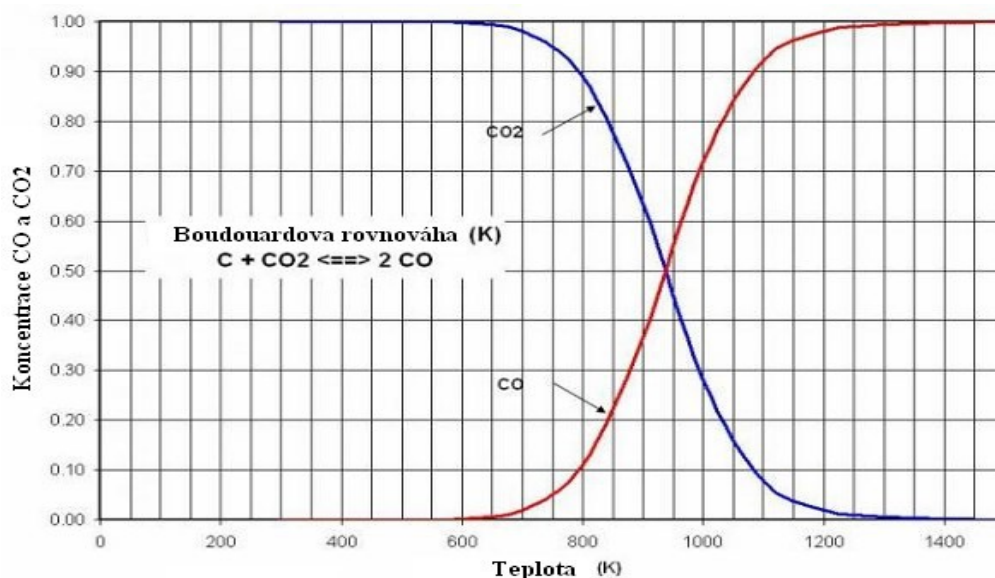
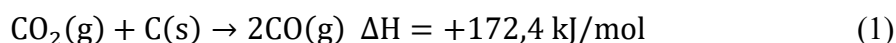
2.2 *Termochemie a kinetika pyrolýzního procesu*

Pyrolýza je komplexní proces zahrnující fyzikální a chemické děje, jako jsou přenos tepla, vypařování vlhkosti, kinetika rozkladných reakcí, vznik tepla a tlakového napětí uvnitř materiálu nebo změna vlastností materiálu v závislosti na teplotě a průběhu pyrolýzy.

Děje probíhající při pyrolýze zahrnují řadu sousledných a vzájemně si konkurujících reakcí. V průběhu procesu dochází jak k homogenním tak heterogenním reakcím, přímým i zpětným, které probíhají současně. [9]

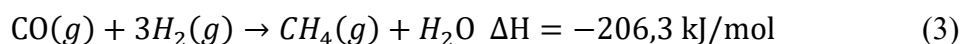
Chemické reakce jsou děje, při kterých dochází k vzniku a zániku některých vazeb, které vedou ke změně chemické struktury materiálu. Vlivem rychlosti pohybu přítomných částic závislých na teplotě a na přítomnosti katalyzátoru jsou reakce doprovázeny změnou energie. Pravidlem je, že takto reagující systém musí po jistém čase dospět do rovnovážného stavu. La Chateliér dokázal principem pohyblivé rovnováhy, že změnou rovnováhy lze posunout koncentrace reagentů a produktů. Při zvýšení koncentrace reagentů dochází ke zvýšení koncentrace produktů. Tyto děje působí i opačným směrem. Při zvýšení podílu produktů se děj snaží tuto změnu eliminovat a podporuje zpětnou reakci. Podobný princip platí i při změně teploty, kdy se podle La Chateliérova principu systém snaží změnu vyloučit. Změna tlaku v tomto případě nemá velký vliv na rovnováhu procesu. Zvýšením tlaku dojde pouze k vytlačení plynné složky z materiálu. Naopak snížení tlaku podporuje vznik plynných složek. [10] Zvýšením tlaku v pyrolýzním procesu může dojít k reakci plynných produktů s pevnými a kapalnými složkami, za vzniku jiných sloučenin nebo dochází k reakci plynů mezi sebou. Pokud se během reakce nemění objem plynů, tak tlak výrazně neovlivňuje rovnováhu reakce. Opakem je podtlak působící na danou soustavu, který bude mít pozitivní vliv na vznik většího množství plynných složek.

Teplota a tlak jsou faktory, které ovlivňují rovnováhu v Boudouardově reakci (1), ke které dochází při pyrolýzním procesu spolu s exotermickou Bellovou reakcí (2). [11] Se zvyšující se teplotou roste stupeň rovnovážné přeměny Boudouardovy reakce, která pak podporuje její průběh ve směru vzniku produktů. Průběh reakce je spojen se snížením tlaku, který podporuje reakci. Takto nastavené faktory zvyšují obsah CO, a snižují obsah CO₂ v rovnovážné plyné směsi. Nárůst tlaku a objemu směsi podporuje Bellovu reakci. Obrázek 2.2 ukazuje závislost koncentrace CO a CO₂ na teplotě při konstantním tlaku pro Boudouardovu reakci. Boudouardova reakce je endotermická, s teplotou roste i koncentrace CO₂. [12] [13]



Obrázek č. 2.2: Závislost rovnovážné koncentrace CO a CO₂ na teplotě pro Boudouardovu reakci. [14]

U metanizačních reakcí (3) je vliv teploty a tlaku opačný, protože tato reakce se řadí mezi exotermické a rovnováha se posouvá směrem k reagujícím látkám. Metan má vyšší výhřevnost než vodík a oxid uhelnatý proto je cíleně požadovaným produktem tepelné degradace.



Pokud je metan chtěným produktem procesu pyrolýzy, je vhodné využít zvýšeného tlaku a nižší teploty. [15]

2.3 Technologické parametry ovlivňující proces pyrolýzy

Pyrolýzní proces je děj, při kterém se rozkládá vstupní materiál na výchozí produkty. Tento děj je složen z mnoha jednotlivých reakcí, které způsobují změnu chemické struktury látek. Při tomto procesu dochází ke změnám v rozmístění elektronové hustoty v molekule, k zániku a vzniku chemických vazeb a zároveň jsou tyto přeměny doprovázeny změnou energie. [16]

Složení produktů pyrolýzy, závisí hlavně na použitém vstupním materiálu. Mezi nejdůležitější vlastnosti se řadí poměr organické a anorganické složky, vlhkost a zvolená granulometrie. Výtěžnost procesu je dána teplotou, rychlostí ohřevu, použitým nosným plynem, dobou setrvání plynné fáze v reaktoru, tlakem v reaktoru a vlastní konstrukcí reaktoru.

Teplota

Jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících proces pyrolýzy a tvorbu výstupních produktů je teplota. Se stoupající teplotou dochází k štěpení silnějších vazeb molekul v řetězci organických sloučenin. Teplota má významný vliv na vývin plynu, jeho složení a množství. Se zvyšující se teplotou procesu, klesá produkce pyrolýzního uhlíku a zvyšuje se množství plynu, v důsledku rozkladu těžkých molekul obsažených v kapalně frakci. To má za následek snížení množství kapalně frakce a zvýšení množství produkovaného plynu. [16] Teplota má vyšší vliv na menší částice, protože během pyrolýzního procesu se teplo dostane jen do určité hloubky částice. Jádra velkých částic proto zůstanou neporušena. [17]

Doba zdržení

Doba zdržení je významný parametr, ovlivňující výtěžnost produktů při pyrolýze. Jestliže byly produkty ponechány krátkou dobu v reakční zóně, vzniká především kapalná složka, která se tvoří v závislosti na rychlosti chlazení produktů. V opačném případě, jestliže teplota a čas setrvání produktu v reakční zóně se prodlouží a zvýší, začnou se projevovat sekundární reakce, které zapříčiní zvýšenou produkci plynné složky na úkor kapaliny. [18]

Tlak

Se zvyšujícím se tlakem probíhá štěpení uhlovodíkových molekul symetričtěji. Se stoupající teplotou dochází ke štěpení na konci uhlovodíkových řetězců namísto štěpení v řetězci. Tímto dějem dochází ke vzniku plynných uhlovodíků a se stále zvyšujícím se tlakem může dojít k rozštěpení na samostatný vodík. [19] Zvýšení tlaku v pyrolýzním procesu podporuje reakce a zvyšuje množství vznikajícího pyrolýzního uhlíku. Opakem je vakuová pyrolýza, která produkuje malý počet pevných částic a zvyšuje množství kapalných produktů. Pyrolýza pod tlakem způsobuje, že voda (vlhkost), která zůstane v plynné fázi delší dobu, může autokatalytickým působením snížit potřebnou vstupní energii a to může být následkem ukončení probíhajících reakcí a zvýšenou produkcí pyrolýzního uhlíku. Při nižších průtocích a vyšších tlacích je reakce více exotermická.

Vlhkost

Průběh procesu pyrolýzy je ovlivněn vlhkostí materiálu. Čím je vyšší množství vlhkosti tím se prodlužuje potřebný čas pro termický rozklad a je potřeba dodat větší množství energie v podobě tepla. [20] Vlhkost materiálu také může ovlivnit výtěžnost výstupních produktů. Bylo prokázáno, že vyšší vlhkost podporuje reakce probíhající při pyrolýze. Čím je vyšší vlhkost vstupního materiálu, tím je nižší produkce pyrolýzního uhlíku. [21]

Granulometrie

Granulometrie nám výrazně ovlivňuje výsledné zastoupení produktů při procesu pyrolýzy. Různá velikost částic dovoluje různý prostup tepla. To má za následek různý rozklad vstupního materiálu. Granulometrie a teplota mají významný vliv na výtěžnost a složení produktů pyrolýzy. Čím menší je velikost částic pyrolýzovaného materiálu při stejné teplotě, tím vyšší je produkce plynu a nižší produkce kapaliny. U částic s menší granulometrií dochází k lepšímu prostupu tepla. Vytváří se tak větší specifický povrch a to přispívají k většímu ohřevu oproti velkým částicím. Při použití částic s menší granulometrií, roste podíl vodíku a oxidu uhelnatého v plynné složce. Proto se používají co nejmenší částice při potřebě vyšší výtěžnosti plynu. Oproti tomu velké částice nám přinášejí vyšší výtěžnost kapalných produktů a pevného zbytku. Principem těchto vlastností je, že větší částice mají větší odpor k přestupu tepla a dochází k tzv. nedokonalé pyrolýze, neboli větší produkci pyrolýzního uhlíku. [22]

Reaktory

Ne méně důležitým technickým parametrem je vlastní konstrukční provedení reaktoru, které nám může ovlivnit pyrolýzní proces. Typ použitého reaktoru má zásadní vliv na výstupní produkty, jak na jejich složení tak poměr jednotlivých frakcí. Vlastnosti vniklých produktů nezávisí jen na vstupním materiálu a technologických podmínkách, ale také na konstrukčním provedení reaktoru jako např.: typu reaktoru, konstrukčním provedení, velikosti, přestupu tepla reaktorem, čase, teplotě, atd. [23] V praxi a výzkumu se používají různé druhy reaktoru zkonstruovaných do různých teplot a to v rozmezí 200° až 800°C jako jsou např.: reaktory s pevným ložem, reaktory s fluidním ložem, plazmové pyrolýzní technologie a šnekové. Na obrázku 2.3 je ukázka vsázkového reaktoru na experimentální pilotní jednotce.



Obrázek č. 2.3: Vsázkový typ reaktoru zvolený pro experimentální měření.

Katalyzátor v procesu pyrolýzy

Katalyzátor v procesu pyrolýzy může působit jak pozitivně, tak negativně a tím ovlivnit množství výstupních produktů z procesu. Katalyzátory využívané v procesu mohou být na bázi minerálů, jako jsou zeolity, dolomity, olivíny aj. Nebo v podobě anorganických látek: fosfátů, sulfátů, oxidů, silikátů aj. Tyto materiály jsou buďto přítomny přímo ve vstupní vsázce materiálu nebo jsou úmyslně přidávány, tak aby byl změněn poměr výstupních produktů a to např.: zvýšení produkce plynů na úkor kapalné složky nebo ke změně vlastností produktů. Přítomnost některých oxidů může podporovat vznik: CO_2 , H_2 a zároveň sníží koncentraci CH_4 a CO v plynu. Také přítomnost některých kovů ve vstupním materiálu, může ovlivnit uvolňování prchavé hořlaviny z materiálu při pyrolýze. [24]

2.4 Produkty pyrolýzy

Při pyrolýze vznikají ze vstupního materiálu tyto hlavní produkty: Pyrolýzní uhlík (solid), Pyrolýzní kapalina (liquid - dehty, oleje, pyrolýzní voda), pyrolýzní plyn (gas). [25] Jejich vlastnosti a množství závisí na nastavených technologických parametrech a podmínkách procesu.

Pyrolýzní uhlík

Pyrolýzní uhlík častěji také označován jako polokoks. Je produkt velmi reaktivní a při výrobě má sklony k samovznícení. Tento produkt obsahuje velké množství popelovin a je téměř ne spékavý. A s vzrůstající teplotou se snižuje množství uhlovodíků absorbovaných na povrchu. Obrázek 2.4. Jeho využitelnost je v chemickém průmyslu, kde se používá jako plnivo, aktivní uhlí aj. Také se používá v zemědělství jako hnojivo pro zušlechťování vyčerpaných půd.



Obrázek č. 2.4: Pyrolýzní uhlík experimentu s psinečkem ve formě sena

Kapalné složky

Pyrolýzní kapalina má černo-hnědé zbarvení a svým zápachem připomíná ropné a benzínové produkty. Je to směs 100 a více různorodých uhlovodíků a sloučenin jako jsou naftaleny, antraceny, aldehydy, kyseliny, fenoly, pyrolýzní voda aj.. Na chemické vlastnosti kapaliny má vliv chemická struktura vstupního materiálu a teplota procesu. [26] V kapané frakci se vyskytují dehty, které mají zvýšený obsah popelovin a prachu. Jsou vhodné k využití v místě produkce jako palivo pro ohřev pyrolýzního reaktoru. Rovněž obsahují olejovou frakci, což je směs látek, které tvoří především fenolové sloučeniny, furfural a organické kyseliny. [27] Olej není vhodným palivem pro pístové motory, z důvodu kyselého charakteru, který má vliv na technologické celky. Ale i přesto je využíván k výrobě tepla a elektrické energie. [28] Například při spalování, s uhlím v USA, se zemním plynem v Holandsku a v Německu je použit jako palivo pro kogenerační jednotky. Na obrázku 2.5 je zobrazena fotografie pyrolýzní kapaliny vzniklé v průběhu praktických experimentů na pilotní jednotce.



Obrázek č. 2.5: Ukázka kapalné frakce z pyrolýzního experimentu.

Pyrolýzní plyn

Během pyrolýzy dochází k uvolnění prchavé hořlaviny ze vstupního materiálu. Tím vzniká pyrolýzní plyn, který je tvořen směsí uhlovodíků. Především CH_4 , H_2 , CO_2 , CO a vyššími uhlovodíky. Plyn má vysokou energetickou kvalitu zejména z pyrolýzy pneumatik a plastů, proto je používán k výrobě elektrické energie a tepla. [29]

3 Odpadní materiály vhodné pro pyrolýzní proces

Pojem odpad je dle zákona č. 185/2001 Sb. Zákona o odpadech charakterizován jako každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit. [30]

Pro pyrolýzní proces je možné využít každý organický materiál, který obsahuje uhlík v různé podobě, formě nebo sloučeninách. Z toho vyplývá, že každý materiál považovaný za odpad, kromě nebezpečného nebo radioaktivního odpadu, můžeme využít v tomto procesu.

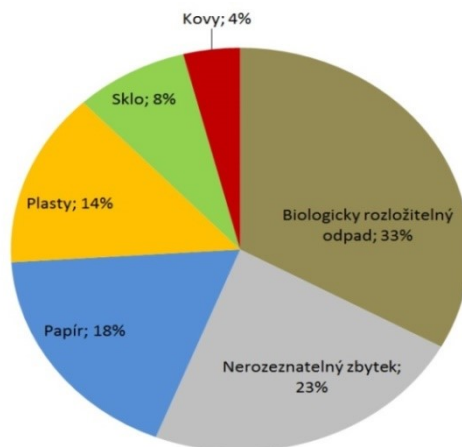
Odpady vhodné pro pyrolýzní proces:

- **komunální odpad a jeho vytríděné složky,**
- **plasty,**
- **pryže, pneumatiky, kaučuky**
- **kaly ČOV a jiné,**
- **uhlí**
- **biomasa**
- **části autovraků aj.**

3.1 Komunální odpad a jeho vytríděné složky

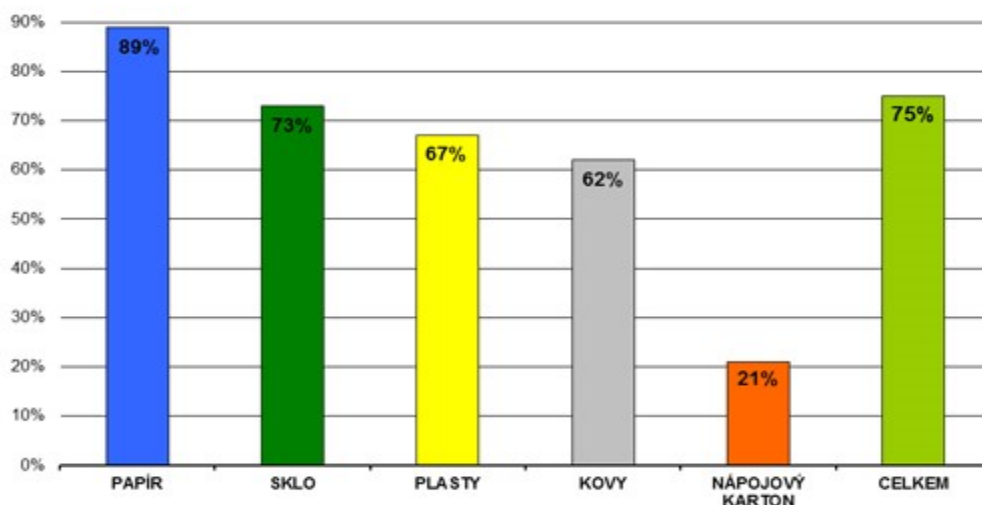
Podle zákona je komunální odpad chápán jako veškerý odpad vznikající na území obce při činnosti fyzických osob a který je uveden jako komunální odpad v Katalogu odpadů, s výjimkou odpadů vznikajících u právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání. [30]

V České republice tvoří 60% komunálního odpadu, takzvaný směsný komunální odpad. [31] Směsný komunální odpad, který není separován nebo už separovat nelze, má velký podíl biologicky rozložitelných složek odpadu (BRKO). Složení směsného odpadu je zobrazeno na obrázku 3.1. A proto se v dnešní době omezuje skládkování a začíná se uvažovat o nových a moderních způsobech využití tohoto odpadu a minimalizaci. Proto jsou vyvíjeny moderní postupy jako např.: Pyrolýza, RDF zařízení aj. k maximalizaci využití odpadů a k co největší minimalizaci odpadů ukládaných na skládky.



Obrázek č. 3.1: Průměrné složení směsného komunálního odpadu v ČR. [31]

Vytríditelné složky odpadu jsou ve většině měst ČR: papír, sklo barevné a čiré, obalové materiály jako TetraPak i kovové obaly, kompostovatelná část odpadu, textil, baterie, elektro odpad.



Obrázek č. 3.2: Míra recyklace v ČR v roce 2015. [32]

3.2 *Plasty*

V odpadu je zastoupeno většinou 5 typů plastů: PE (polyethylen), PP (polypropylen), PS (polystyrén), PVC (polivynilchlorid), PET (polyethylentereftalát) [33]

Mezi nejvýznamnější používané plasty v technické praxi patří:

- Polyetylen (PE), který se používá ve dvou základních formách:
HDPE - vysokohustotní polyetylen, používaný k výrobě trubek a většiny výrobků.
LDPE - nízkohustotní polyetylen, používaný k výrobě folií, obalů, víček.
- Polyethylentereftalát (PET), je používaný jako materiál pro výrobu lahví, izolačních materiálů a umělých vláken. Jeho hlavní předností je snadná recyklace.
- Polypropylen (PP), je vhodný pro výrobu potrubí, nádob, provazů, nádob a předmětů denní potřeby.
- Polyvinylchlorid (PVC) je známý především z podlahových krytin. Používá se i pro výrobu folií, latexu a kanalizačních trubek.
- Polystyren (PS) je klasicky používaný jako izolační materiál. Má také široké využití při výrobě věcí každodenní potřeby. Hlavní uplatnění našel jako materiál pro výrobu oděvů, kde se uplatnili hlavně jeho tepelné vlastnosti.
- Další plasty, které známe, jsou aminoplasty, které se vyrábí polykondenzací formaldehydu s kyselinou močovou a plnivý. Tento materiál se používá pro výrobu lepidel, matrací a umakartových desek. Dalším zástupcem je fenoplast, který se produkuje kondenzací fenolu s formaldehydem.

3.3 Pryže a Pneumatiky

Pryž je materiál získaný vulkanizací kaučuku. Největší podíl odpadní pryže spadá na pneumatiky a to celých 68,6% z odhadovaných 67 257 t produkce tohoto materiálu. [34] Složení pneumatik je velmi podobné. Hlavními složkami jsou: 45 - 48% elastany, 22% saze, 15 – 25% ocelové kordy sloužící jako výztuž, 0 – 5% textilií, 1 – 1,2% ZnO, 1% S, 0 – 0,2% Se a 6 – 8% různých chemikálií v závislosti na produkované směsi a to jsou např.: (urychlovače a aktivátory, plniva, pigmenty, změkčovadla, antioxidanty, tiazoly, oxid olovnatý, oxid hořečnatý a vápenatý aj.). Proto je pryž nebezpečná pro životní prostředí. Dalším důvodem je hořlavost tohoto materiálu. Při hoření se uvolňují jedovaté sloučeniny baria, olova, antimonu, zinku, selenu aj. Jejich využití je omezené na spalování v cementárnách a také na spoluspalování v elektrárenských blocích nebo trvalé uložení na skládkách, které není jednoduché, protože uložení celých pneumatik je náročné na prostor a mají problémové chování v tělese skládky. [35]

3.4 Kaly ČOV a jiné

“Kaly představují přibližně 1-2% objemu čištěných vod, je v nich však zkoncentrováno až 50 - 80% původního znečištění a také náklady na provoz kalového hospodářství představují až 50% celkových provozních nákladů čistírny odpadních vod.” [36]

Množství kalů z čistírny odpadních vod (ČOV) závisí na množství zpracovaného znečištění (počet EO), na typu kanalizace a na způsobu čištění odpadních vod. Objem produkovaných kalů závisí také na přidružených technologiích zpracovávání kalů: (zahušťování, desintegrace, stabilizace, odvodňování, desinfekce, sušení apod.). [36]

Kaly jsou suspenzí agregovaných koloidních látek z odpaní vody. To znamená, že jsou zdrojem organické hmoty, živin a stopových prvků. Kaly mají také nebezpečné vlastnosti, které jsou spojeny s přítomností nebezpečných sloučenin a mikroorganismů. Tyto nebezpečné látky představují 2 – 3% objemu odpadních vod, v kterých je koncentrováno až 80% látek znečišťujících životní prostředí. Vzhledem k tomu, že kal obsahuje v sušině 40 – 80 % organické složky, ve které mohou být přítomny patogenní organizmy, je podle Zákona č. 185/2001 Sb. klasifikován jako nebezpečný odpad. Možností využití kalů v zemědělství se zabývá vyhláška MŽP č. 382/2001 Sb., ve které jsou stanoveny podmínky, povinnosti a mezní hodnoty koncentrací prvků v kalech i v půdě. [37] [38]

Aplikace kalů na zemědělskou půdu je definována ve vyhlášce MŽP č. 382/2001 Sb., o podmínkách použití kalu. Ve které jsou povinnosti a mezní hodnoty koncentrací prvků obsažených v kalech, a také v půdě do které se bude aplikovat. Pokud se kaly neaplikují do půdy, musí proběhnout jejich hygienizace, ta se provádí zpravidla pálením vápnem. Takto upravené kaly se nejčastěji využívají pro výrobu rekultivačních kompostů využívaných k obnově znehodnocené krajiny po dolech a skládkách.

V budoucnu lze předpokládat, že kalů nebude ubývat, ale naopak přibývat. A to z důvodu zvyšujících se nároků na kvalitu vypouštěné vody z ČOV. Předpokládané zvyšující se požadavky na vypouštěnou vodu z ČOV způsobí stoupání množství nežádoucích látek v kalech a tím se sníží jejich aplikovatelnost do půd. Proto se budou

hledat nové způsoby a metody využití tohoto materiálu jako např.: pyrolýza, mokré spalování, vysokotlaké mokré spalování atd. [36]

3.5 Uhlí

Uhlí je základní energetickou surovinou. V České republice je uhlím kryta spotřeba 60% elektrické energie a také velká část tepla, prostřednictvím dálkového rozvodu tepla. [39] Uhlí je jeden z mála energetických zdrojů, který máme na našem území, a proto se hojně využívá.

- Je využitelné v moderních technologiích, které jsou přijatelné pro životní prostředí.
- Světové zásoby uhlí jsou větší než ostatních paliv.
- Cena uhlí je stabilnější než u ostatních paliv.
- Česká republika má vlastní zásoby.
- Životnost zásob uhlí je předpokládána na 160 let, oproti ropě (40 let) a zemního plynu (65 let).

Uhlí je heterogenní materiál organického původu. Složení a vlastnosti uhlí, jsou ovlivněny hlavně rostlinným materiálem, z kterého je uhlí složeno, stupněm prouhelnění a stářím, na základě kterého se určuje kvalita uhlí.

Při pyrolýze uhlí dochází k depolymerizaci vodíkově bohatých částí, kondenzaci a také k polymerizaci. Další reakce probíhají díky přítomnosti funkčních skupin. [40]

Proces u pyrolýzy uhlí probíhá ve dvou stupních. Při prvním stupni se uvolní dehty a plyny a to v rozmezí teplot 250 – 600°C. Začne se uvolňovat CO₂ a metan, který je vázaný v methylových skupinách a koncentrovaný v pyrolýzním koksu. V rozmezí teplot 500 – 1000°C dochází k vývinu CO a H₂. Rozkladem alifatických, aromatických a heterocyklických éterů vniká CO. Vysoké teploty zapříčiňují vznik těžkých dehtů. [41]

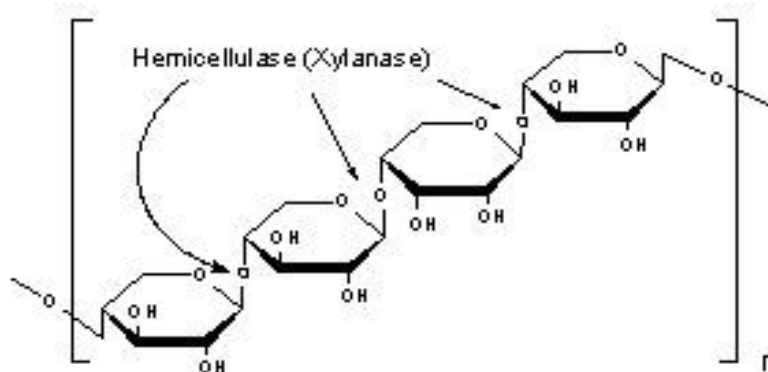
3.6 Biomasa

Biomasa je organická hmota živočišného nebo rostlinného původu, která je vhodným materiálem pro pyrolýzní experimenty. Můžeme ji získat jako odpad ze zemědělství, průmyslové činnosti, z domácností nebo z komunálního odpadu. Je výsledkem zemědělské činnosti i lesnické činnosti, při pěstování plodin nebo při těžení lesů a jejich čištění. Biomasa je člověkem nejdéle používaný zdroj energie a je zároveň nejrozšířenější.

Za základní části biomasy jsou považovány biopolymery: celulóza 40 – 45 %, hemicelulóza 25 – 45 % a lignin 15 – 30 %. [42] Kromě těchto složek obsahuje rostlinná biomasa i jiné složky, jako jsou organické látky - terpeny, vosky, tuky, steroly, pryskyřice, tříslovinu, sacharidy, aminy, proteiny, škroby, nukleové kyseliny, aminokyseliny, karboxylové kyseliny, jejich deriváty a vodu.

3.7 Hemicelulóza

Hemicelulóza je polysacharid, který má náhodnou amorfní strukturu. Má nižší stupeň krystalického podílu a také nižší molekulovou hmotnost. Na konstrukci hemicelulózy se podílí beta – D – glukopyranosa a další monosacharidy jako hexózy a pentózy, popřípadě i jejich metyl deriváty. Za základní konstrukční prvek se považuje sacharid tzv. D – xylóza. Hemicelulózu tvoří rovné, lineární polysacharidy (polymerační stupeň je $n = 100 - 200$) s krátkými řetězci po stranách. Molekulární struktura hemicelulózy je zobrazena na obrázku 3.3. Hemicelulóza doprovází celulózu v jednotlivých vrstvách buněčných stěn tvořící dřevo. Tvoří zde tmelící vrstvu mezi celulózními řetězcovými makromolekulami a váže se na lignin. Hemicelulóza se začíná rozkládat při teplotách 200 - 260°C. K největšímu úbytku hmotnosti dochází v teplotním intervalu 250 – 350°C. Při rozkladu vznikají ve větším množství organické těkavé látky a v menším množství olej a koks. [43]

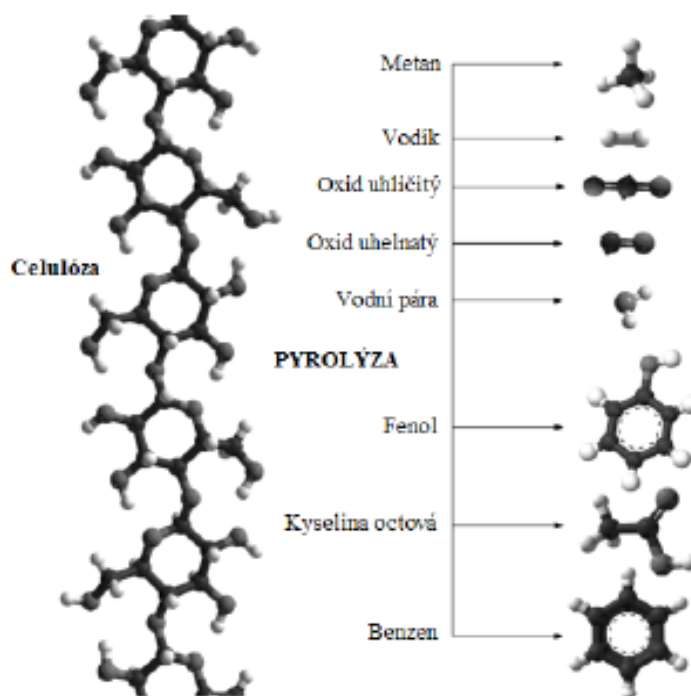


Obrázek č. 3.3: Nejčastější molekulární struktura hemicelulózy.

3.8 Celulóza

Celulóza je polysacharid, který je tvořen z β (1 \rightarrow 4) D - glukosy, která je vytvořena glukopyranosnými jednotkami $n = 6000 - 14000$ (n délka se značně liší podle typu dřevin). Celulóza tvoří dlouhé, nerozvětvené řetězce, které jsou zcela nerozpustné ve vodě. Celulóza je hlavní stavební látkou rostlinných primárních buněčných stěn. Dlouhé, nevětvené polymery celulózy vytvářejí v buněčných stěnách rostlin vyšší struktury. Produkují v tahu pevná vlákna, složená z mnoha molekul celulózy spojená vodíkovými můstky. Teplotní pole, při kterém se začne rozkládat celulóza je v rozmezí 240 – 350°C. V intervalu 200 - 220°C se odpařuje voda. Při tomto úbytku vznikají dvojné vazby. Při 300°C dochází k dalšímu úbytku vody a modifikaci struktury polymerů. Při vyšších teplotách celulózy dochází ke vzniku plynů, kapaliny a uhlíku. Složení výstupních produktů závisí na kvalitě celulózy a množství vody v ní obsažené. [44]

Celulóza je jednou z nejrozšířenějších látek a nejvíce je obsažená v biologicky rozložitelných odpadech. To jsou např.: listí, tráva, papír, lepenka a zbytky potravin. Celulóza se v přírodních a syntetických materiálech vyskytuje v odlišné chemické formě, což ovlivňuje výstupy z pyrolýzního procesu. [45]



Obrázek č. 3.4: Ukázka rozkladu celulózy při pyrolýze. [7]

3.9 Lignin

Lignin má vlastnosti jako termoplast. Ve struktuře dřeva funguje jako tmel, který drží vláknité hydrofobní látky pohromadě. Větší podíl ligninu obsahují listnaté stromy, především buky, které jsou díky tomu velice dobře ohebné.

Lignin netvoří pravidelnou strukturu, a proto se na něj nepohlíží jako na samostatnou sloučeninu, ale jako na směs fyzikálně a chemicky heterogenních látek. Lignin obsahuje asi 65 % uhlíku, 30 % kyslíku a 5 % vodíku.

Struktura ligninu se liší u všech rostlin. Rozdíl můžeme najít i v jeho chemické struktuře. Pyrolýza ligninu probíhá v teplotním poli od 175 - 700°C. Primárním produktem pyrolýzy ligninu je kapalná frakce. Jen malé množství asi 10% se přemění na energeticky využitelný plyn. [46]

4 Porovnání technologie pyrolýzy s jinými technologiemi

Pro srovnání s pyrolýzou bylo vybráno spalování a zplyňování, které patří mezi základní a nejrozšířenější metody termického využívání materiálu.

Tyto metody jsou využívány zejména z těchto důvodů:

- Dochází k redukci objemu vstupních surovin různých vlastností.
- Odstraňují velkou část nebezpečných vlastností vstupních surovin.
- Přeměňují chemicky vázanou energii v surovině, na energii využitelnou (elektrická energie, teplo).

Využití těchto metod je efektivnější, ačkoli se jedná o finančně nákladné procesy, které produkují emise, oproti ukládání surovin na skládky odpadů.

Podle chemické povahy probíhajících dějů se termické procesy dělí do dvou základních kategorií. Na procesy oxidační a redukční.

- **Procesy oxidační** - v reakčním prostoru je obsah kyslíku stechiometrický nebo vyšší vzhledem ke zpracovávanému materiálu. Zde řadíme nízkoteplotní a vysokoteplotní spalování.
- **Procesy redukční** - v reakčním prostoru je obsah kyslíku nulový nebo substechiometrický. Zde řadíme pyrolýzu a zplyňování.

Toto rozdělení není úplně přesné, protože některé procesy, především zplyňovací, nepoužívají jako oxidační médium molekulární kyslík, ale především oxidační média, kterými jsou oxid uhličitý nebo vodní pára.

4.1 Spalování

Cílem procesu spalování, je využít chemicky vázanou energii v palivu a proměnit ji na energii fyzikální (tepelnou) s vysokým potenciálem. Spalování je exotermický proces probíhající za přítomnosti kyslíku. Při tomto procesu dochází k okysličování látek vázaných v palivu tzv. hoření, až na konečné látky spaliny, vzniklé oxidací paliva. Právě vzniklé spaliny jsou nosiči tepelné, sálavé a mechanické energie. Po dosažení zápalné teploty a při dostatečném přísunu kyslíku dochází ke vznícení a následnému uvolnění spalného tepla. Teplota spalování se pohybuje v rozmezí od 800 do 1300 °C, v závislosti na spalovaném materiálu. Dokonalost spalování a celého procesu je také závislá na intenzitě styku paliva s oxidačním činidlem a na jejich vzájemném poměru $n \geq 1$ tzv. přebytku vzduchu. Stechiometrie udává minimální množství kyslíku pro z reagování s hořlavinou. To lze pozorovat na následujících několika spalovacích rovnicích uvedených v tabulce č 4.1

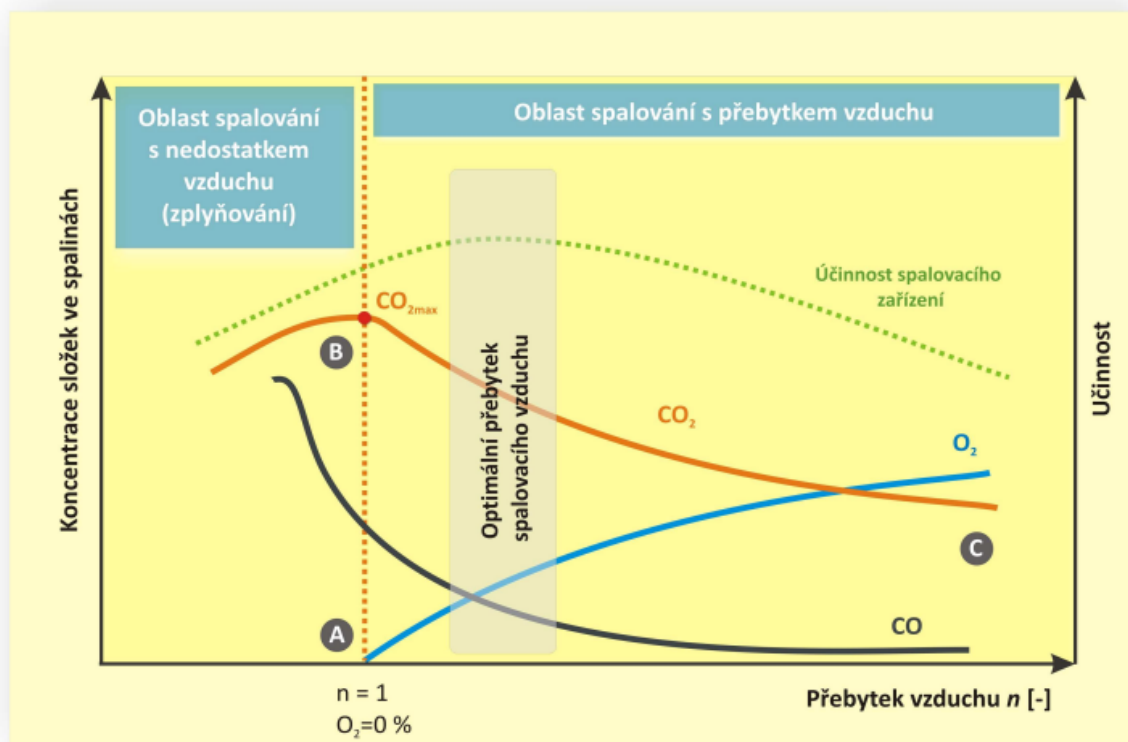
Tabulka č. 4.1: Uvádí přehled spalovacích rovnic při spalování některých plynů.

Název reakce	Rovnice	Teoretická spotřeba	
		Kyslíku	Vzduchu
Spalování vodíku	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	0,50	2,38
Spalování metanu	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	2,00	9,52
Spalování oxidu uhelnatého	$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	0,50	2,38

Spalovací rovnice lze vyjádřit několika způsoby a to molárně, kdy součet molů rovnice na levé i pravé straně se rovnají. Hmotnostně, kdy hmotnost reagentů a vzniklých produktů hoření je stejná. Objemově nebo kombinovaně, kdy tuhé složky se vyjadřují hmotnostně, plynné objemově.

Při spalování dochází k tvorbě nežádoucích produktů, jako jsou NO_x a oxidy síry. Mezi nežádoucí produkty patří také CO_2 , který se řadí mezi tzv. skleníkové plyny, které zapříčiňují globální oteplování. Kvůli těmto nežádoucím produktům se k zařízením spalujícím materiál instalují vybavení pro čištění spalin [47; 48; 49].

To, jak se mění množství CO_2 a CO v závislosti na přebytku vzduchu (resp. oxidačního činidla) při spalování a zplyňování můžeme pozorovat na obrázku č. 4.1.



Obrázek č. 4.1: Vliv přebytku vzduchu na dokonalost spalování. [50]

4.2 Zplyňování

Zplyňování představuje další způsob termochemické konverze uhlíkatého materiálu, pevného nebo kapalného skupenství, na plyn působením podstechiometrického množství zplyňovacích médií a vysoké teploty. Jako zplyňovací médium bývá zpravidla použit volný nebo vázaný kyslík, vodík, vodní pára nebo vzduch. Základní zplyňovací rovnice jsou ukázány v tabulce 4.2. Teplota zplyňování je závislá na druhu zplyňovacího zařízení a pohybuje se v rozmezí od 500 až do 1600 °C.

Podle přístupu tepla můžeme zplyňování dělit na:

- **Autotermní** – kdy teplo vzniká přímo v reaktoru, částečným spálením suroviny (přímé zplyňování).
- **Alotermní** – kdy přísun tepla do procesu se přidává nepřímě, a tedy je zajištěn zvenku (nepřímé zplyňování).

K samotnému procesu dochází zpravidla ve čtyřech fázích a to: sušení, pyrolýza, oxidace a redukce. Zplyňování např. biomasy má z chemického hlediska velmi komplexní povahu a nelze ho popsat pouze jednou zjednodušenou rovnicí. Následující tabulka č.4.2. uvádí přehled základních zplyňovacích reakcí a rovnic, kde uvedené hodnoty reakčního tepla ΔH jsou určeny za standartních podmínek $T_0 = 298,15 \text{ K}$, $p_0 = 101325 \text{ Pa}$. Pro endotermní reakce jsou hodnoty reakčního tepla kladné, pro reakce exotermické jsou hodnoty označeny záporně.

Tabulka č. 4.2: Přehled základních zplyňovacích reakcí a rovnic.

Název reakce	Rovnice	Reakční teplo
Částečná oxidace pevného uhlíku	$\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$	$\Delta H = -111 \text{ kJ/mol}$
Úplná oxidace pevného uhlíku	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H = -394 \text{ kJ/mol}$
Oxidace oxidu uhelnatého	$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H = -283 \text{ kJ/mol}$
Oxidace vodíku	$\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -242 \text{ kJ/mol}$
Oxidace metanu	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -802 \text{ kJ/mol}$
Boudouardova reakce	$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2 \text{CO}$	$\Delta H = 173 \text{ kJ/mol}$
Heterogenní reakce vzniku vodního plynu	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$\Delta H = 131 \text{ kJ/mol}$
Heterogenní vznik metanu	$\text{C} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$	$\Delta H = -87 \text{ kJ/mol}$
Homogenní reakce vodního plynu	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$
Homogenní vznik metanu	$2 \text{CO} + 2 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -247 \text{ kJ/mol}$ $\Delta H = -41 \text{ kJ/mol}$
Homogenní redukce oxidu uhličitého	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = 41 \text{ kJ/mol}$

Následující tabulka č.4.3. porovnává vlastnosti technologií termochemické konverze.

Tabulka č. 4.3: Srovnání termických metod.

	Spalování	Zplyňování	Pyrolýza
teplota [°C]	800-1300	700-1000	500 - 800
tlak p [MPa]	>0,1	≈ 0,1	< 0,1
přebytek vzduchu n [1]	≥ 1	< 1	0
produkty	spaliny, tuhý zbytek	syntézní plyn, dehty, tuhý zbytek	plyn, olej, koks
příprava materiálu	sušení, odplynění	sušení, odplynění	sušení

5 Pohled na historii a současnost pyrolýzy

5.1 Historie pyrolýzy

Historicky nejstarší pyrolýzní technologií je výroba dřevěného uhlí v milířích. Tato technologie se s postupem času vylepšovala a využívala se až do poloviny 20 století. [51] V roce 1832 byl objeven princip nízkoteplotní karbonizace, který se používal ve výrobě dehtů a parafínů. Tato technologie se začala postupně používat nejprve v roce 1839 ve Francii a v roce 1847 také v Německu. Největší rozvoj tato technologie zažila během období 2. světové války, kdy se používala pro výrobu syntetických paliv z uhlí pro armádu Wehrmachtu. V tomto období byl postaven i jeden závod na našem území a to v Záluží u Litvínova. Zde bylo provozováno 80 pyrolýzních pecí, 16 hydrogenačních linek, elektrárna a teplárna. V roce 1942 v závodě pracovalo okolo 30 000 lidí. Materiálem pro výrobu syntetických paliv bylo hnědé uhlí z dolů Herkules, Kolumbus a Quido o roční kapacitě 280 až 360 tisíc tun. Uhlí se zpracovávalo v Lurgiho pecích s přímým ohřevem spalinami. [52] Z důvodu nekonkurenceschopnosti a poklesu cen paliv byl tento závod v roce 1972 uzavřen.

V dnešní době se tato technologie dostává do popředí díky snaze využívat netradiční zdroje energie a snížit tak aspoň z části závislost na fosilních palivech. Proto se vyvíjejí technologie na zpracování biomasy a její přeměny na ušlechtlejší palivo.



Obrázek č. 5.1: Chemička v Záluží v roce 1943

5.2 Současnost pyrolýzy

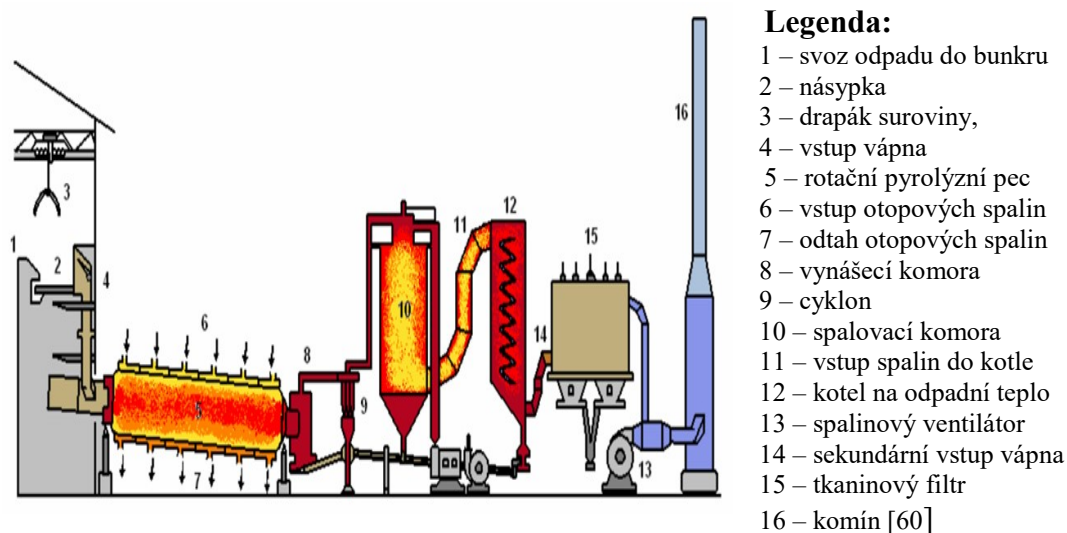
V posledních letech se technologie pyrolýzy dostávají do popředí a zájmu některých vyspělých zemí jako Holandsko, Německo, USA, Rusko, Kanada Japonsko a také České republika. A to proto, že země chtějí snížit svou závislost na fosilních palivech a získat větší část energie z obnovitelných zdrojů. [11; 9] Z toho důvodu dochází k rozvoji moderních energetických systémů, které umožňují zpracování biomasy, plastů, pneumatik, kalů z ČOV a SKO. Tyto materiály jsou zajímavé svým vysokým obsahem uhlíku, spalitelných složek a nízkým obsahem popelovin. Z toho důvodu, že se moje práce zabývá zpracováním biomasy na experimentální jednotce, se v této kapitole věnuji stručnému popisu některých vybraným technologiím, které jsou komerčně využívány ve světě.

Technologie pro energetické využití surovin:

5.2.1 Systém firmy Babcock

Technologie kombinující pyrolýzu a řízené spalování plynu v surovém stavu. Tato technologie byla vyvinuta pro odstraňování směsného odpadu TKO, kalů z čistíren a odpadních vod. Pyrolýzní proces probíhá při teplotě 500 - 600°C v nepřímě ohřivaném bubnu. Vznikající plyn je veden přes cyklón, kde se zbavuje největší části TZL a vstupuje do spalovací komory, kde shoří při teplotě cca. 1200°C. Spaliny se používají hlavně na ohřev pyrolýzního bubnu nepřímou cestou. Zbytkové teplo se využívá v kotli na odpadní teplo. Na konci procesu je umístěn tkaninový filtr, který zachytí jemné částice TZL. Spaliny jsou v tomto systému čištěny suchou cestou, přidáváním vápna do vstupního odpadu a spalovacího vzduchu.

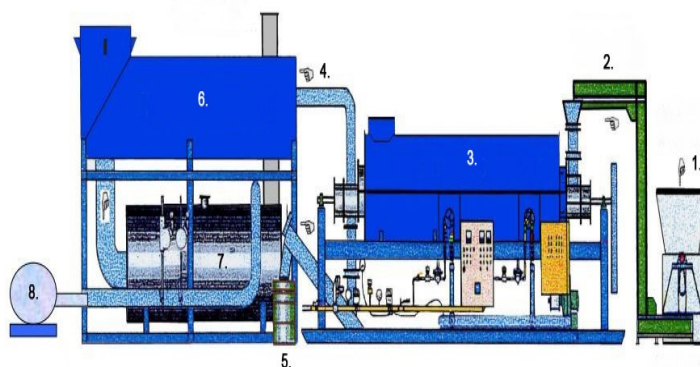
Tento systém byl postaven ve 3 provozních jednotkách a 1 zkušební. [53]



Obrázek č. 5.2: Systém firmy BABCOCK

5.2.2 Systém firmy Balboa Pacific

Toto zařízení bylo vyvinuto pro pyrolýzu toxických a netoxických materiálů organického původu a to při teplotě 430 až 1000°C. Rozklad materiálu probíhá v termickém konvektoru za nepřístupu vzduchu. Konvektor je zahříván nepřímo. Poté plyn odchází do termického oxidizéru, kde je teplota 900 až 1450°C a plyn zde podléhá úplnému odstranění toxických látek. Plyn je vhodný pro použití v kogeneraci. [54]



Legenda:

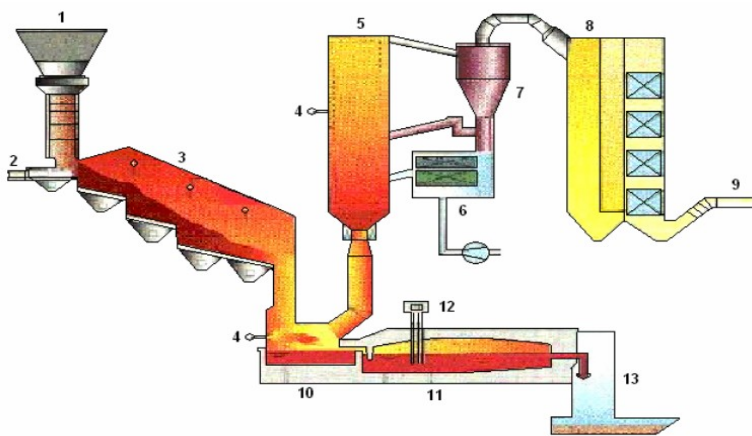
- 1 - násypka
- 2 – drtič
- 3 – dopravník
- 4 – termický konvektor
- 5 – zásobník uhelného zbytku
- 6 – termický oxidizér
- 7 – kogenerace
- 8 – odvod spalin bez emisí

Obrázek č. 5.3: Systém firmy Balboa Pacific Corporation [54]

5.2.3 Systém RCP (Recycled Clean Products)

Toto zařízení bylo vyvinuto pro zpracování TKO. Zařízení je v provozu v Německém Bremerhavenu, má tepelný výkon 17,5 MW a zpracovává 6 t.h⁻¹.

Technologický princip zařízení je vnitřně vyhřívána pyrolýzní komora, ve které probíhá řízené odplynění odpadů. Technologie umožňuje řízeně měnit dobu zdržení materiálu v pyrolýzní komoře a to za pomoci roštu typu Von Roll. Po pyrolýzní komoře je řazena tavicí pec, kde při 1400°C dochází ke spalování plynu a tavení strusky. Strusku je možné po zušlechtnění použít do portlandských cementů. Spaliny z pece vstupují do fluidní dopalovací komory s cirkulační vrstvou, kde se za pomoci písku ochladí asi na 1000°C. Po fluidní dopalovací komoře je zařazen cyklonový odlučovač úletu. Zbytkové teplo spalin je využito v kotli na odpadní teplo. Spaliny jsou čištěny selektivní nekatalytickou redukcí. Odsíření je provedeno suchou cestou a těžké kovy se odlučují v kyselých pračkách. Výrobce nepředpokládá z důvodu vysokých teplot v tavicí peci vznik PCDD a PCDF, protože se cyklické uhlovodíky rozštěpí v peci. [53]



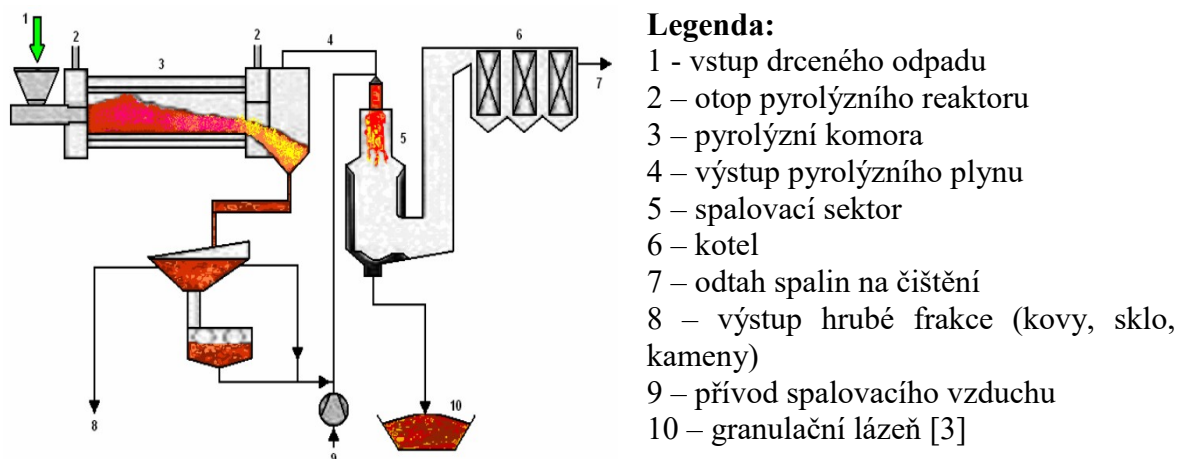
Legenda:

- 1 - násyp odpadu
- 2 – podavač
- 3 – pyrolýzní komora
- 4 – přívod kyslíku
- 5 - fluidní dopalovací reaktor
- 6 – chladič
- 7 – cyklon
- 8 - kotel na odpadní teplo
- 9 - výstup spalin k čištění
- 10 - tavicí pec
- 11 - odtah kovů
- 12 - zušlechtnění strusky
- 13 - granulační lázeň [53]

Obrázek č. 5.4: Systém RCP (Recycled Clean Products)

5.2.4 Systém firmy Siemens - SBV (Schwel Brenn Verfahren)

Jednotka od firmy Siemens se používá pro zpracování drceného odpadu a kalu z ČOV. Funguje na principu nepřímého ohřevu rotační pece. Ročně zpracuje cca 100 000 t. rok⁻¹. Materiál se přivádí do pyrolýzní komory, kde je po dobu 1 hodiny zahříván na teplotu 450°C, pomocí plynových hořáků v horní části komory a parou ve spodní části komory. Tuhý zbytek spolu s plynem prochází čištěním kvůli odstranění hrubé frakce. Poté společně putují do spalovací komory, kde shoří při teplotě 1200 až 1300°C. Při těchto teplotách se taví tuhý zbytek a tvoří se struska. Struska se chladí ve vodní lázni a pak je dále využívána. Spaliny jsou dále čištěny kvůli odstranění oxidu dusíku, siry, popílku a PCDD a PCDF. [55]

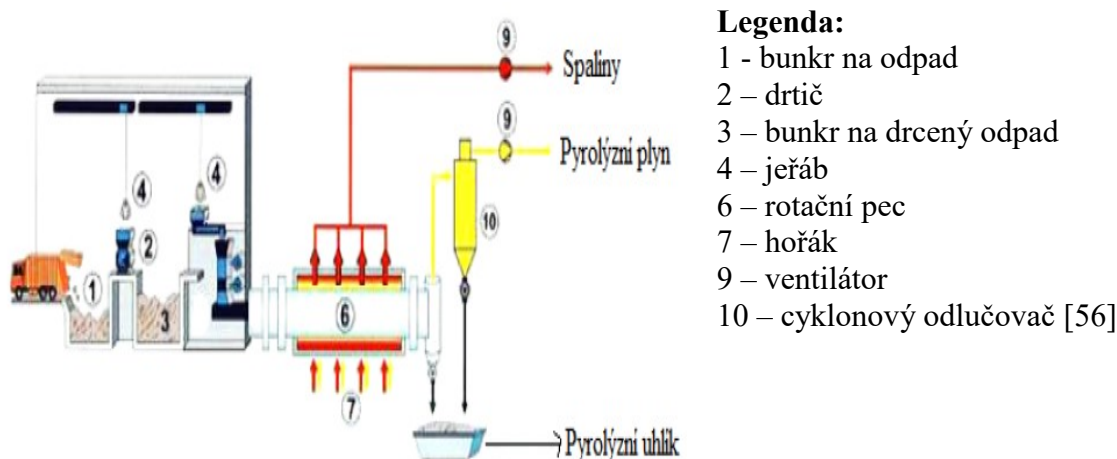


Obrázek č. 5.4: Systém SBV

5.2.5 Systém firmy Kema - HAMM

Tento systém je koncipován jako část elektrárny Westfalen. Zde jsou produkty pyrolýzního procesu náhradou za cca 10% paliva. Množství paliva do pyrolýzního zařízení se pohybuje okolo 100 000 t. rok⁻¹. Z toho důvodu je elektrárna považována za moderní a multifunkční zařízení s vyšší šetrností k přírodě.

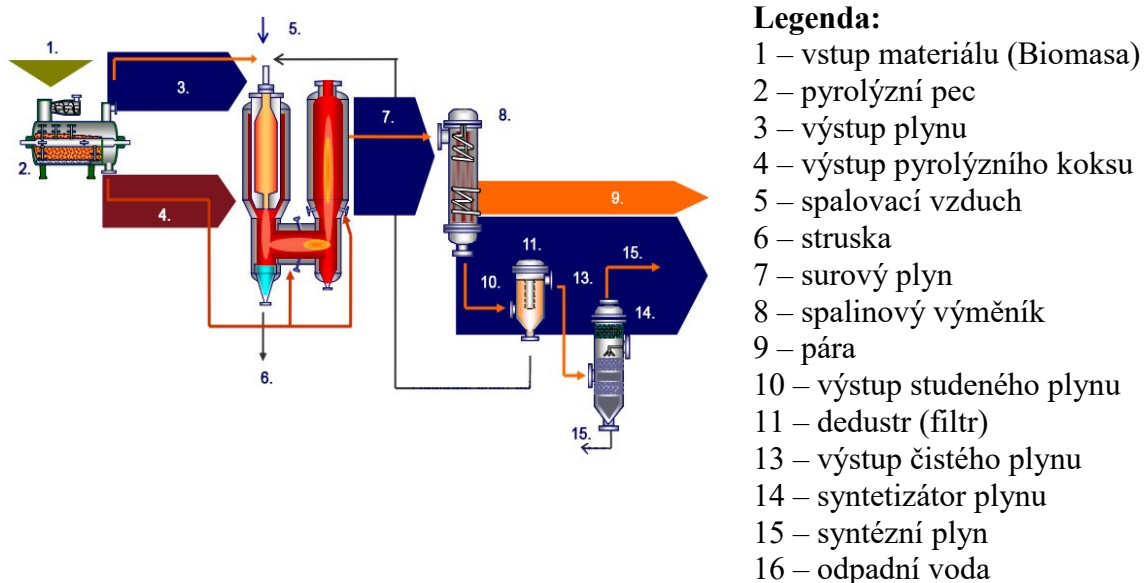
Pyrolýzní proces probíhá v rotační peci, na jejímž konci je zásobník. Zde se pyrolýzní produkt dělí na jemnou a hrubou frakci. Pyrolýzní plyn je používán přímo jako palivo pro kotel. [56]



Obrázek č. 5.6: Systém HAMM

5.2.6 Systém firmy Choren – Carbon V

Firma Choren provozuje v německém městě Freibergu poloprovozní zařízení na výrobu paliv z odpadní biomasy. Princip zařízení je založen na pyrolýzním principu. Výkon zařízení je 1MW a zpracovávaným materiálem je biomasa o vlhkosti cca 15 až 20%. Technologie je třístupňová. První stupeň je nízkoteplotní a to v rozmezí 400 až 600°C. Plyn s vysokým obsahem dehtu je veden do vysokoteplotního zplynovače Carbon V, kde probíhá rozklad kyslíkem za teploty 1300 až 1500°C. Ve spodní části reaktoru je zpracováván polokoks z pyrolýzy, který reaguje s vodní parou a CO₂ a plyn je ochlazován na teplotu cca 900°C. Plyn se čistí, upravuje se poměr H₂ : CO a pomocí Fischer-Tropschovy syntézy plynu se syntetizuje na kapalné palivo. [57]



Obrázek č. 5.5: Systém Carbon – V

V následující tabulce: 5.1. Jsou uvedeny další používané pyrolýzní technologie ve světě.

Tabulka č. 5.1: Seznam pyrolýzních jednotek [58]

Název postupu	Země	Spotřeba paliva	Druh odpadu	Produkty
Carbo —V	Freiberg, Německo	1500 kg/h	odpadní biomasa	bionafta
BTG — Biomass technology group	Malajsie/ Holandsko	1000 kg/h / 500 kg/h	kokosová hmota/ biomasa	bio olej
S-B-V, Siemens KWU	Ulm-Wiebling, Německo	200 kg/h	SKO	energie
Kobe —Stell	Japonsko	200 kg/h	pneumatiky	plyn
HAAM technologie	Německo	11 t/h	odpadní biomasa	plyn, uhlík
Fuji	Aioi ,Japonsko	500 kg/h	plasty	palivo
RTP (Rapid thermal process)	USA/Kanada	4000 kg/h	odpadní dřevo	kapalné palivo
Welman International	VB	250 kg/h	biomasa	bio-diesel, glycerol
Hamburg postup	Ingolstat, Německo	500 kg/h	odpadní plasty	pyrolýzní olej, plyn, saze
Voest Alpine	Linec, Rakousko	650 kg/h	vybrané druhy odpadů	plyn, pára
Master-12, Maxi-09, MINI-05	Meinerzhagen, Německo	2000 kg/h	pneumatiky, kabely, plasty	elek.energie, teplo
Karbotech	ČR		odpadní biomasa	ohřev jednotky, bio uhlík
Bal-Pal Systém	USA	*	organický odpad	horký plyn, zbytkový uhlík
Babcock	Německo		SKO,kaly z ČOV	plyn
Technologie BTO	Německo	*	dřevní odpady	pyrolýzní olej
COED	*	*	uhlí	syntetická ropa, výroba vodíku
DAL systém	*	2 t/h		
Proces Ebara	Japonsko	4000 kg/h.	odpadní materiály — SKO, plasty	energie
Technologie BioTherm	Kanada	4 - 8 t/h	dřevní piliny	elektrická energie

6 Praktická část

První část mé diplomové práce byla zaměřena na zpracování dostupné tuzemské a zahraniční literatury pro pochopení základních principů a charakteristik pyrolýzního procesu, včetně technických parametrů ovlivňujících tento proces. V této části jsem se zabýval i materiály, které mohou být vhodné pro tyto technologie a v neposlední řadě jsem se zabýval historickým kontextem a současnými moderními technologiemi pyrolýzy. Po literární rešerši tuzemské i zahraniční literatury, ve které jsem zpracoval základní principy a charakteristiky pyrolýzního procesu. Dále jsem se věnoval historii použití této technologie, až po ukázkou používaných technologií v tuzemsku i ve světě. Po té jsem zpracoval souhrn materiálů vhodných k pyrolýze s jejich popisem. Pak jsem popsal princip rozkladu základních částí materiálu při procesu pyrolýzy při vzniku produktů procesu.

Druhá část této diplomové práce je věnována praktické části, ve které popisují jednotlivé experimentální zkoušky, přípravu materiálu, experimentální laboratorní systém a výsledky své práce. Zároveň v této části práce popisují vstupní materiál, který jsem zvolil jako vstupní surovinu pro jednotlivé experimenty a volbu základních testovacích podmínek. Pro jednotlivé experimenty jsem si zvolil energetickou travinu psineček velký, který je vhodný pro pěstování v našich zeměpisných podmínkách a je vhodný pro energetické účely. U tohoto vstupního materiálu bylo nutné provést granulometrickou úpravu a zjistit základní složení vstupního materiálu.

Pro jednotlivé testy jsem použil laboratorní experimentální zařízení, na kterém jsem zkoumal vliv granulometrie vstupního materiálu na výtěžnosti jednotlivých produktů z pyrolýzního procesu, při zajištění stejných vstupních podmínek pro jednotlivé experimenty jako je teplota, hmotnost vzorku aj. Po provedení všech potřebných testů následovalo samotné vyhodnocení, při kterém jsem se zaměřil na shrnutí poznatků z praktické části, to znamená popsání závislosti poměru vzniklých produktů v procesu při změně granulometrie vstupního materiálu.

6.1 *Energetická travina*

Na území České republiky v roce 2015 bylo přibližně 940tis. hektarů travních porostů. Z toho 83tis. hektarů travních porostů jen na území Moravskoslezského kraje s průměrnou výnosností 3,11t/ha. [59] Proto je výhodné pěstování energetických travních porostů na nevyužívaných zemědělských plochách a plochách ohrožených erozí. [60] Pěstování energetických travin je alternativou jak tyto plochy využít. A proto jsem si vybral pro sérii testů právě energetickou travinu psineček velký, protože tato travina patří mezi kulturní traviny, kterým se na našem území dobře daří a má velký energetický potenciál. Pro energetiku nejde využít plochy s vysokou biodiverzitou. U těchto porostů se doporučuje je nechat v původním stavu a použít travní biomasu v nezměněném stavu. V souladu s pravidlem, že energetické plodiny nebudou pěstovány na úkor přírodních ekosystémů nebo potravin. [61]

V dnešní době je z biomasy vyráběna energie v hodnotě $17\,930\text{ Tj}\cdot\text{r}^{-1}$, to je asi 2,53% celkové spotřebované energie. Technický potenciál využitelný v dnešní době je

61 770 Tj·r⁻¹ to znamená, že ve využívání obnovitelných zdrojů, potažmo travin máme nevyužité kapacity. V praxi se energeticky využívají hlavně suché procesy (obsah sušiny > 50%) spalování biomasy. Z mokrých procesů se používá výroba bioplynu, anaerobní fermentace a jiné. [62]

Psineček energetická travina

Psineček velký (*Agrostis gigantea*) na obrázku:6.1 je středně vysoká vytrvalá kulturní travina, která dobře snáší mrazy. Psineček nemá rád sucho, protože má mělký kořenový systém. Roste i na chudých půdách, kde se nedaří jiným travinám. Požadavky na stanoviště nejsou nijak vyhraněné, ale má rád vlhčí prostředí. Je vhodný jako doplňkový druh i v extenzivních trvalých lučních porostech na těžkých půdách. Snáší také vyšší polohy, protože netrpí nízkými teplotami. Krajově blízko, endemicky situovaná odrůda psinečku velkého je odrůda psinečku Rožnovského. Který dosahuje ve skupině kulturních trav vyššího výnosu sušiny a energetické hodnoty. [63]

Původ: Vyšlechtěný v bývalé Zemské výzkumné stanici pícninářské v Rožnově pod Radhoštěm z ekotypů přirozených lučních porostů Valašska. Povoleno v roce 1940.

Popis: Víceletá tráva ozimého charakteru s krátkými podzemními výběžky. Trs vzpřímený, až polovzpřímený, středně vysoký (80 -100 cm), světle zelený. Stéblo hrubší, dobře olistěné, středně poléhavý. Listí širší, středně dlouhé až dlouhé, většinou převyšují.

Hospodářské vlastnosti: Pozdní odrůda, středně rychlého jarního růstu. Obrůstání po sečích střední. Náchylnost k houbovým chorobám, střední až menší. Výnos zelené hmoty dobrý. Jako travina, pro krm ustájeného dobytka, se moc nehodí. Pro energetické účely se naopak hodí, díky vysokému nárůstu nadzemní biomasy a hrubšímu stéblu. [63] Uplatňuje se jako doplňkový druh v extenzivních trvalých, lučních a pastevních porostech, na těžších půdách a vlhčích stanovištích.

Energetické vlastnosti Psinečku v sušině jsou znázorněny v tabulce: 6.1. Pro ověření vlhkosti ve vzorku psinečku velkého ve vysušeném stavu (seno), jsem na základě provedené analýzy, stanovil obsah vlhkosti 7,5 % na přístroji METTLER – TOLEDO typ HG63.

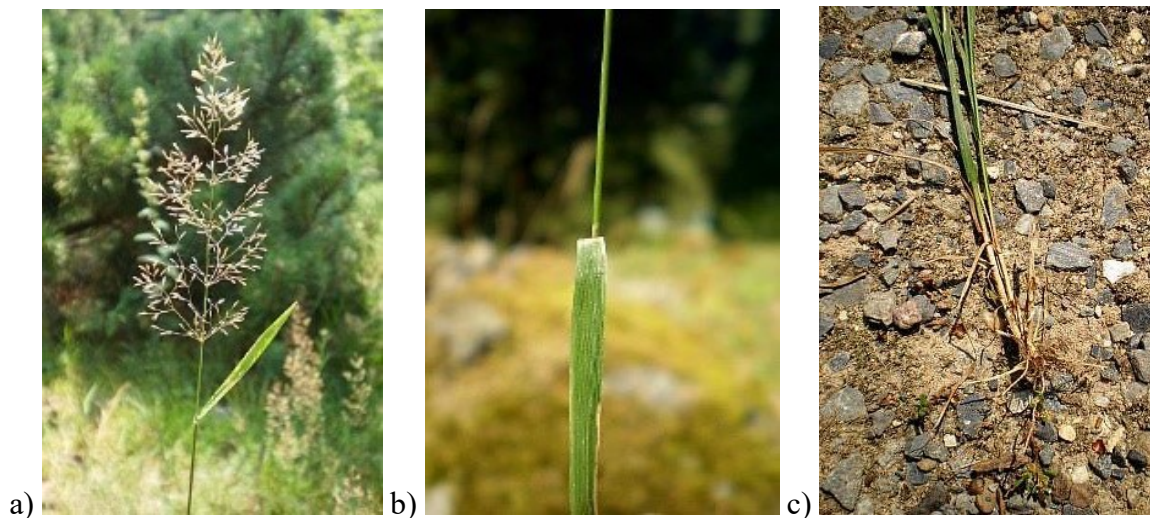
Tabulka č. 6.1: Základní parametry Psinečku velkého stanovené v sušině. [64]

Parametr	Voda celková ¹	Popel	Hořlavina	Spalné teplo	Výhřevnost	Vodík	Uhlík	Dusík
psineček velký	7,50	8,00	92,00	16 925	15 607	6,00	40,00	1,00
	[%]	[%]	[%]	[kJ/kg]	[kJ/kg]	[%]	[%]	[%]
Parametr	Kyslík	Síra	Sodík ²	Draslík ²	Chlór ²	Lignin	Celulóza	Hemi-celulóza
psineček velký	37,50	<0,10	20,00	7,00	4,00	21,00	50,00	27,00
	[%]	[%]	[mg/kg]	[g/kg]	[g/kg]	[%]	[%]	[%]

Vysvětlivky k tabulce 6.1:1 – Měření vlhkosti vzorku na přístroji METTLER – TOLEDO typ HG63, 2 – vodorozpuštná forma. Analýza obsahu alkálií byla provedena podle metodiky ČSN P CEN/TS 15105.

Sklizeň: Sklízí se žací lištou, přímou sklizní ve 2. dekádě srpna. Semeno je vybarvené do hněda. Výnos je 5 - 7 t/ha. Počet sklizňových let: 2 (4).

Pro účely fytoenergetiky, je tato odrůda traviny vhodná díky svému hrubšímu a poměrně vysokému stéblu. Slámu je možné dobře lisovat do balíků, a to buď kulatých nebo hranatých, které se dobře ukládají do skladů. [63]



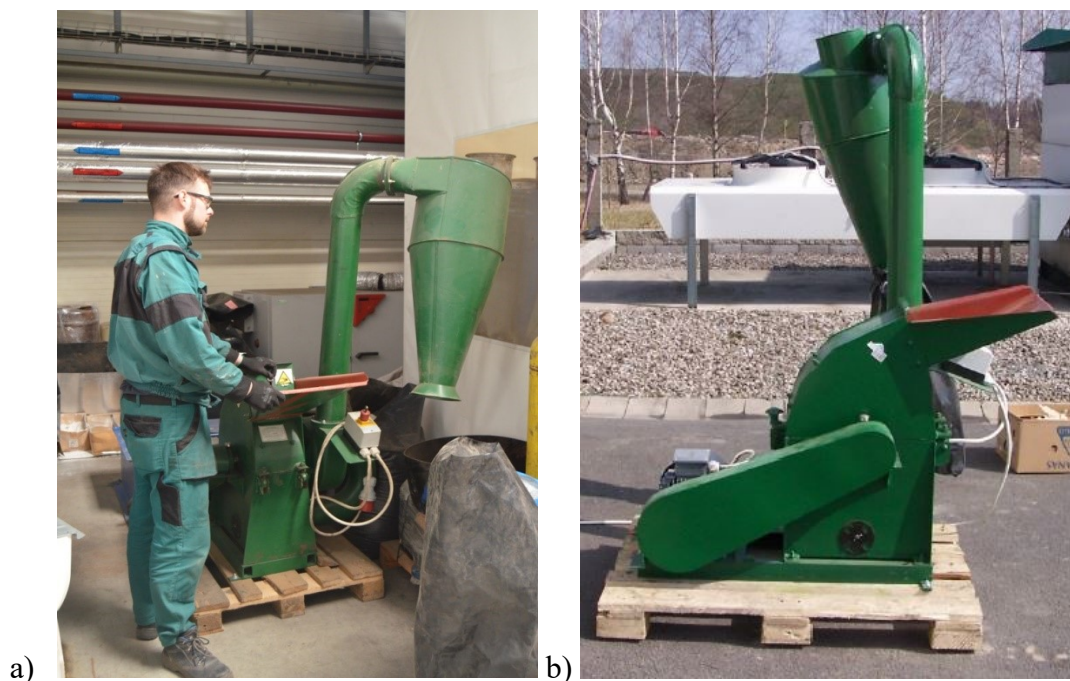
Obrázek č. 6.1: Psineček velký (*Agrostis Gigantea*) a) čerstvá tráva klas b) stéblo c) mělký kořenový systém

7 Předúprava vstupního materiálu

Experimentální část této diplomové práce lze rozdělit do několika dílčích částí, které bylo nutno provést, před samotnými experimenty na pyrolýzní jednotce. Za jednu z těchto částí lze považovat předúpravu vstupního materiálu a přípravu vzorků pro samotné experimenty na pyrolýzní jednotce. Samotná předúprava materiálu spočívala v jeho vlastním zpracování do podoby a množství, které bylo potřebné pro dílčí experimenty. Tato předúprava spočívala v nadrcení původního sušeného materiálu a přípravě pelet.

7.1.1 Drcení materiálu

Drcení materiálu se provádělo na kladívkovém drtiči Green Energy 9FQ 50 viz. obrázek 7.1. Pro jednotlivé experimenty byla zvolena vstupní vsázka materiálu 300 g, z důvodu velikosti reaktoru, a také kvůli zachování identických podmínek pro jednotlivé experimenty z důvodu vyhodnocení testů. Drcením materiálu se snižuje jeho zrnitost. Zrnitost peletované směsi má vliv na mechanické vlastnosti pelet. V optimální zrnitosti se názory odborníků různí, někteří tvrdí, že optimální směs, je směsí menších a větších částic. Menší částice mají ve směsi vyplnit prostor lépe, a proto dochází k vytvoření pevnějších vazeb. [65] Se zmenšujícími se částicemi roste kontaktní povrch, který zvětšuje stykovou plochu mezi materiálem a stěnou matrice. Což vede ke zvýšení tření a také tlaku při peletizaci. Při zmenšujícím se materiálu, při peletizaci se tvoří odolnější pelety, ale v důsledku malých částic hrozí jejich rozlamování. Poté, co byl materiál nadrcen v dostatečném množství, následovala další specifická operace a tou byla peletizace.



Obrázek č. 7.1: a - příprava drtiče, b- kladívkový drtič Green Energy 9FQ 50



Obrázek č. 7.2: a – vysušený původní materiál, b – nadrcený materiál

7.1.2 Peletizace materiálu

Peletizace je metoda úpravy materiálu, kdy dochází ke zvýšení měrné hmotnosti a zlepšení tokových vlastností materiálu. To přináší snadnější dávkovatelnost a menší náročnost na skladovací prostor, a také od určité vzdálenosti, sníží náklady na přepravu. V současné době jsou v platnosti evropské normy, kterými je potřeba se řídit při úpravě materiálu peletizací. Tyto normy jsou v diplomové práci zmíněny jen okrajově z důvodu využívání peletizace pro přípravu vstupního materiálu pro praktické experimenty a ověření vlivu granulometrie u studovaného materiálu.

Peleta z biopaliva je podle ČSN EN 14588 definována jako: „*slisované biopalivo vyrobené z práškové biomasy s přísadami nebo bez přísad, obvykle ve formě válečků náhodné délky, nejčastěji 3,15 mm až 40 mm dlouhých, s ulomenými konci*“ [66]

Nedřevní peleta je podle ČSN EN 14961-6 definována jako: „*slisované nedřevní biopalivo vyrobené z biomasy rozdrčené na prášek (např. mleté) s přísadami nebo bez přísad, obvykle ve formě válečků a průměru < 25 mm, náhodné délky, nejčastěji 3,15 mm až 40 mm dlouhých, s ulomenými konci, získané mechanickým stlačením*“ [67]

Příprava vstupního materiálu, za který byla zvolena energetická travina psineček velký, spočívala ve vlastní peletizaci peletek, které byly následně využívány pro jednotlivé experimenty. Prvotním krokem bylo samotné nadrcení vstupní suroviny na velikost do 1 cm. Pak následovalo vlastní peletování.

Pelety se vyrábějí na peletovacích lisech. Na obrázku 7.3. a - je zobrazen peletovací lis KAHL 14 – 175, který byl využit pro přípravu pelet z nadrceného Psinečku velkého, a na obrázku b jsou zobrazeny pelety vyrobené z psinečku velkého, které byly využity jako jeden zdroj vstupního materiálu pro samotné pyrolýzní experimenty. Peletování se používá jak pro energetiku, tak farmacii. Touto metodou se vyrábějí paliva, která jsou šetrná k životnímu prostředí, také jsou ekonomicky výhodná, a proto jsou v dnešní době takto vyráběná paliva populární a podporovaná.



Obrázek č. 7.3: a - Peletovací lis KAHL 14 – 175, b – pelety vyrobené z psinečku velkého

Pro peletování stejně jako pro jiné metody a procesy existují důležité parametry, které mohou ovlivnit samotnou výrobu pelet, a proto je nutné tyto parametry zmínit. Mezi důležité parametry, které je nutno sledovat patří: vlhkost materiálu, teplota, tlak peletizace, pojiva, aditiva, počet opakování a další.

Vlhkost

U vlhkosti peletizovaného materiálu platí, že čím je vyšší přídavek vlhkosti, tím je lepší mechanická odolnost densifikovaných produktů, až po optimální poměr, vhodný pro peletizaci daného materiálu. [68] Vlhkost dovolí vznik sorpčních vazeb mezi částicemi a také funguje jako mazivo. Vlhkost v materiálu dovoluje rozpuštění vodou rozpustných látek, jako jsou např.: škroby, cukry, uhličitan sodný, fosforečnan sodný, draselné soli, chlorid vápenatý. Při procesu peletizace, vlhkost umožňuje gelatizaci škrobů, rozpad peptidů a rozpuštění vláken. Vlhkost také zvyšuje množství vzniklých vazeb pomoci van Der Waalsových sil tím, že se styková plocha částic zvětší. [69; 70]

Teplota

Pro peletizaci je teplota vůbec nejdůležitějším parametrem. Při peletování dochází vlivem stlačování a tření materiálu k zahřívání matrice až na teplotu cca. 115°C. Při této teplotě dochází k měknutí ligninu a jeho plastifikaci. Lignin působí v peletách jako pojivo, jeho lesklá struktura na povrchu pelet způsobená zahřátím zvyšuje jejich odolnost vůči vlhkosti. To znamená, že čím je vyšší teplota procesu peletizace, tím jsou pelety více odolnější proti vlhkosti a také trvanlivější. Teplota měknutí ligninu je stanovena v rozmezí 80° - 130°C a hemicelulózy v rozmezí 60° - 150°C. [71; 72]

Tlak peletizace

V matrici musí být dostatečný tlak, aby docházelo ke kompresi materiálu. Tak aby tlak v matrici rozdrtil buněčnou strukturu a tím zvýšil denzitu materiálu. Na tlak v matrici má vliv druh materiálu, délka peletovaného materiálu, teplota matrice, velikost částic a kompresní poměr. Tlak v matrici roste úměrně s měrným povrchem částice, to je zapříčiněno větší plochou tření mezi materiálem a stěnou matrice. Se zvyšující se teplotou matrice a vlastní peletizací tlak klesá. Velmi vysoká teplota je nebezpečná z důvodu vzniku požáru a také zvyšuje spotřebu energie. Nízký tlak zapříčiňuje nedostatečné spojení částic v peletě, proto jsou pelety nekvalitní. Pro dostatečně kvalitní a energeticky nenáročnou výrobu je třeba zvolit optimální tlak.

Aditiva

Aditiva mají za úkol zlepšit vlastnosti pelet. Aditiva se používají pro zlepšení vlastností, jako jsou:

- Zvýšení výhřevnosti
- Změna emisních parametrů
- Změna fyzikálních parametrů
- Ochrana proti vlhkosti
- Ochrana před působením hub a plísní
- Snížení nákladů na výrobu

Aditiva, která se používají: škrob, melasa (pro zvýšení pevnosti), olej (zvýšení životnosti matrice a snížení tření), močovina (snížení emisí NO_x), vápenec (snížení emisí SO₂), kaolín a vápenec (snížení spékavosti popela).

Pojiva

Pojiva, které tvoří vazby mezi částicemi materiálu, mohou být pevné nebo kapalné. Pojiva jsou většinou zastoupena v řádech procent (melasa, škrob) nebo také v majoritním zastoupení (kompost). Určité materiály lze peletovat bez přídavku aditiv a pojiv a to např.: smrkové dřevo, které má tak vysoký obsah ligninu, a proto nepotřebuje žádné dodatečné pojiva. Tyto materiály mají snadnou deformovatelnost, proto se dají snadno peletovat.

Počet opakování

Používá se pro zvýšení kvality špatně se peletujících materiálů. Z ekonomických důvodů se ve výrobě neuplatňuje, kvůli zvyšující se ceně produktů a náročnosti.

Příprava vzorků pro experimenty

Příprava vzorků pro dílčí experimenty spočívala v rozdělení jednotlivých granulometrií a navážení vsázky 300g. Pro tuto diplomovou práci byly zvoleny čtyři formy velikosti zrna (granulometrie), které sloužily následně k porovnání, zda velikost materiálu má vliv na výtěžnost výstupních pyrolyzních produktů.

Zvolené frakce pro jednotlivé experimenty:

- Psineček celý (původní vysušený materiál - seno)
- Psineček drcený (nadcený materiál do velikosti zrna 1 cm)
- Psineček pelety o poloviční velikosti (Ø 6mm, délce cca. 12,5mm) ½
- Psineček pelety celé (Ø 6mm, délce cca. 25mm)

Ukázka připravených a navážených vzorků pro jednotlivé experimenty je na obrázku: 7.4. Rozdělení pelet pro experimenty probíhalo ručně. Jednotlivé pelety byly měřeny, z důvodu zachování stejné velikosti částic.



Obrázek č. 7.4: Připravené vzorky o různé granulometrii.

8 Popis experimentálního zařízení a dílčích experimentů

Všechny praktické experimenty, byly prováděny na laboratorní pyrolýzní jednotce, umístěné v hale termických procesů v Ostravě Vítkovicích. Jako vstupní materiál byla použita energetická travina psineček velký, která byl připravena v různých granulometrických formách. Ostatní parametry procesu byly pro jednotlivé experimenty identické. Pro experimenty byl použit vsázkový reaktor.

8.1.1 Popis experimentální pyrolýzní jednotky

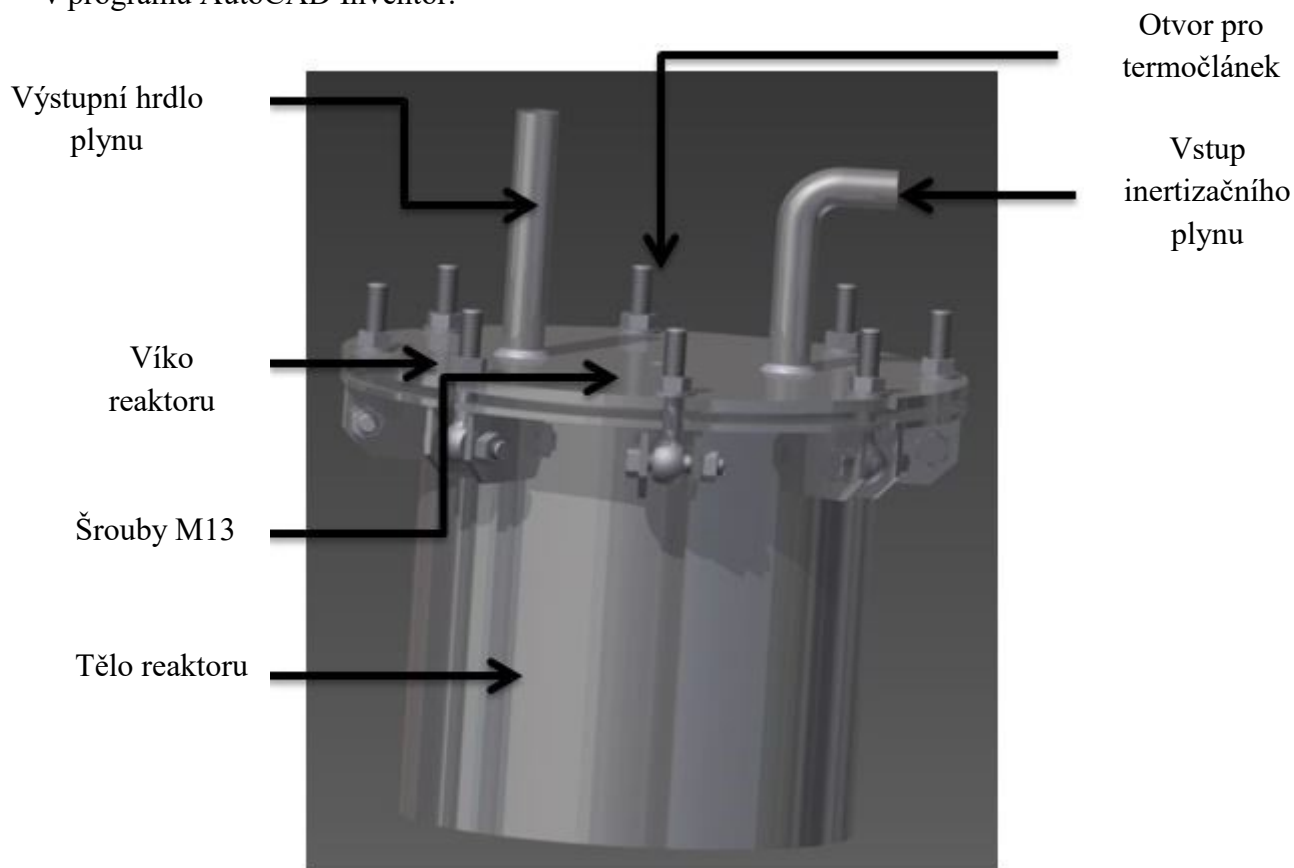
Experimentální pyrolýzní zařízení je složeno z několika funkčních celků. Jednotlivé části včetně jejich funkce jsou popsány v následujícím textu.

Vsázkový reaktor

Vsázkový reaktor je složen ze dvou základních částí, z vlastní reaktorové nádoby a víka nádoby. Reaktorová nádoba je opatřena dvěma elektrickými topnými členy. První topný člen, je topný pásek ze skelného hedvábí IT – S60, který je navinut na vnějším válcovém těle rektoru. Tyto pásy jsou vhodné pro ohřev malých nástaveb. Nejsou však vhodné do vlhkého prostředí, protože nemají žádnou ochranu. Topný pásek má tyto technické parametry: max. topný výkon 250 W/m, jmenovité napětí 230 V, max. povrchovou teplotu 600 °C, minimální poloměr ohybu 15 mm o rozměrech 38mm šířku a 5 mm tloušťku [73]

Druhý topný člen plotýnkového typu je umístěn na vnější straně dna reaktoru. Jedná se o jednoduchý, vysoce výkonný vařič pro chemický průmysl. Jednotlivé topné zdroje, je možné výkonnostně regulovat, a tím řídit vlastní teplotu procesu. Víko reaktoru je vybaveno jímkou, pro umístění termočlánku, který snímá teplotu uvnitř reaktoru.

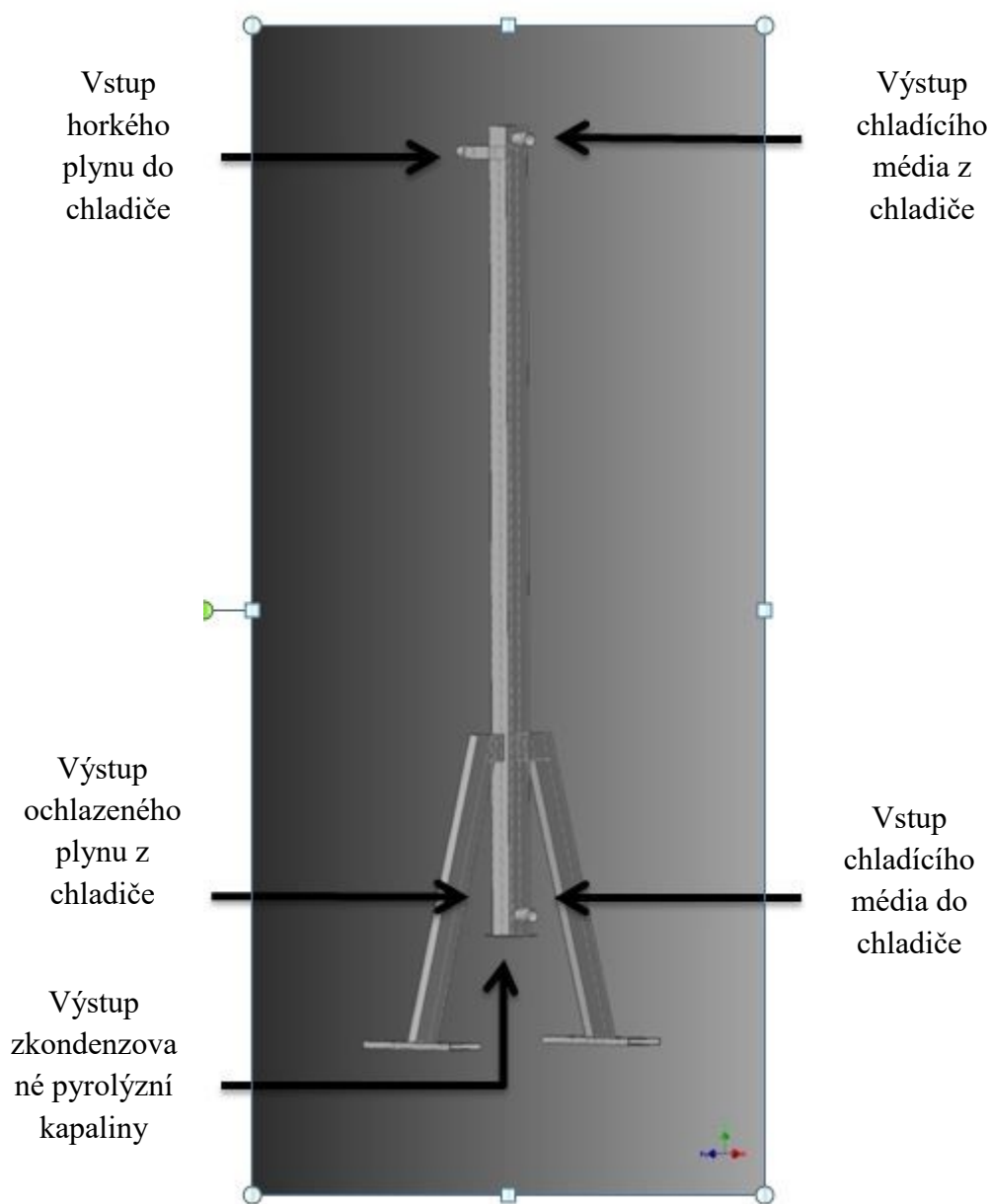
Víko je dále vybaveno přípojkou pro vstup inertizačního plynu do reaktoru a odvodem vzniklého pyrolýzního plynu. Na následujícím obrázku 9.1 je ukázán model reaktoru experimentální jednotky a jeho jednotlivé dílčí celky, který byl zpracován v programu AutoCAD Inventor.



Obrázek č. 8.1: Model reaktoru v AutoCAD Inventoru.

Chladič

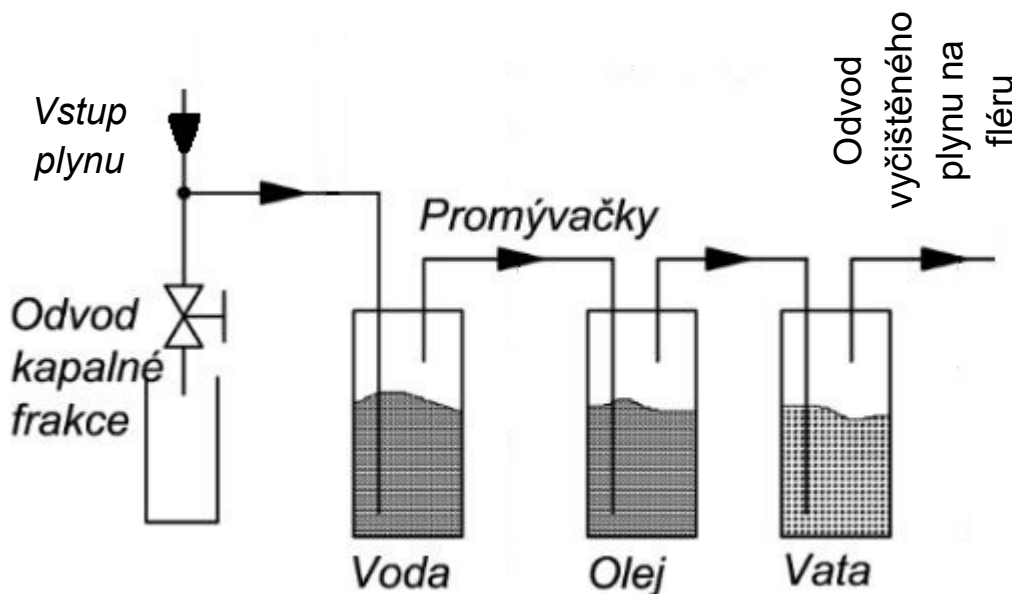
Chladič pyrolýzního plynu je spojen s reaktorem vyhřívaným potrubím. Chladič je protiproudého typu, kde vnitřkem trubky proudí plyn, který je z vnější strany ochlazován chladicím médiem, kterým je zpravidla voda. Uvnitř chladiče dochází k ochlazení plynu a následné kondenzaci kapalných složek. Na spodní straně chladiče je umístěna nádobka na zachyt vzniklé pyrolýzní kapalné frakce. Na obrázku 9.2 je zobrazeno schéma vlastní konstrukce chladiče.



Obrázek č. 8.2: Model chladiče experimentální Pyrolýzní jednotky zpracovaný v programu AutoCAD Inventor.

Čištění plynu

Po chlazení plynu, následuje jednoduchá technologie čištění plynu. Vlastní technologie se skládá ze tří za sebou řazených promývacích nádob viz. obrázek 8.3. V první promývací nádobce je jako náplň použita voda, ve které se rozpouští H_2S . Ve druhé a třetí nádobce jsou vloženy frity (porézní vrstvy). V druhé nádobce, je jako náplň použit minerální olej, který slouží ke kondenzaci dehtů. A ve třetí nádobce je vata, která slouží k indikaci čistoty plynu.



Obrázek č. 8.3: Schéma zapojení promývaček v systému čištění plynu.

Měření množství plynu

Vlastní měření plynu se skládá s bubnového průtokoměru, který je doplněn o tlakoměr a teploměr. Tyto přístroje jsou k průtokoměru přidány kvůli zpřesnění měření. Protože měření neprobíhá za stálých podmínek, musí se objemy přepočítávat na normální podmínky pomocí rovnice stavu ideálního plynu.

$$\frac{p_1 \cdot V_1}{T_1} = \frac{p_2 \cdot V_2}{T_2} = \frac{p_n \cdot V_n}{T_n} \quad (4)$$

Podle této rovnice je možné každé naměřené množství přepočítat na normální podmínky s tím, že teplota a tlak se udávají v absolutních hodnotách.

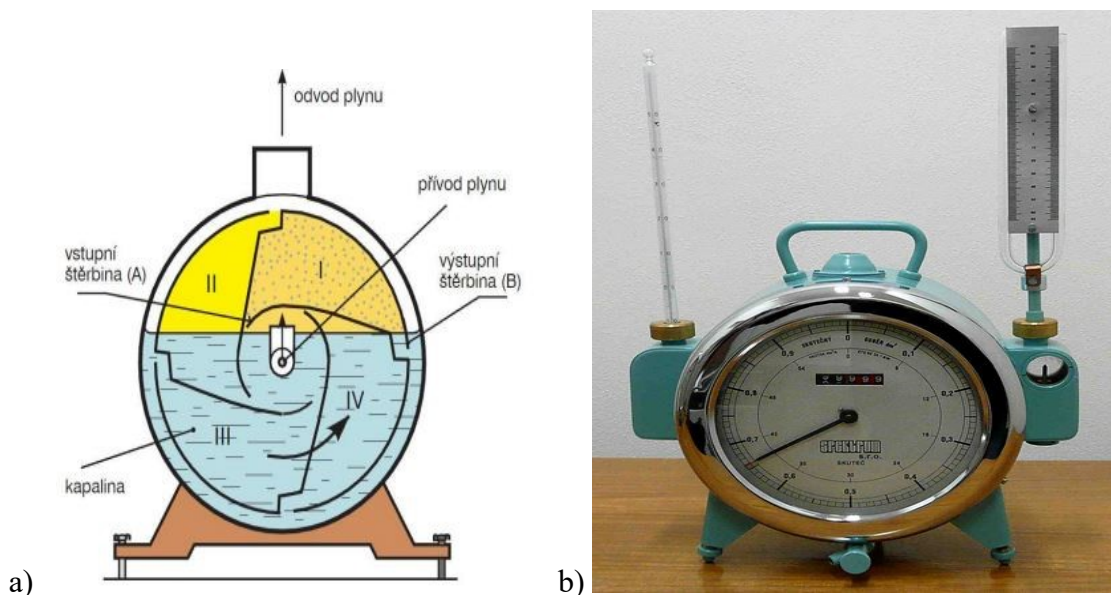
$p_n = 101325 \text{ Pa}$ normální tlak

$T_n = 0^\circ\text{C}$ normální teplota

$V_{m,n} = 22,4 \text{ m}_n^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ normální molový objem v normálním stavu

Pro měření průtoku vzniklého plynu se používá bubnový plynoměr. Ve válcové nádobě, která je z části vyplněna tekutinou (voda, olej) je pohyblivě uložen vlastní otočný měřicí buben. Buben je opatřen štěrbinami pro přívod a odvod plynu a rozdělen radiální přepážkou na čtyři odměrné prostory. Plyn se do vlastního bubnu přivádí trubkou, která je umístěna v ose bubnu. Přepážky jsou tvarovány tak, aby během otáčení kapalina uzavírala

vstupní štěrbinu A a výstupní štěrbinu B. A tak odměřila objem prostoru I. naplněného plynem. S hřídélí bubnu je spojeno počítadlo množství proteklého plynu. Ale je důležité myslet na korekční přepočty na normální podmínky plynu. [74]



Obrázek č. 8.4: a - Schéma bubnového průtokoměru b – bubnový průtokoměr použitý pro měření

Analýza plynu

Cílem této diplomové práce nebylo stanovit zastoupení jednotlivých složek v pyrolyzním plynu, a proto jsem se nezabýval vlastní analýzou vzniklého plynu. Pro stanovení jednotlivých složek v pyrolyzním plynu se využívají tyto analyzátory:

- Fidamat 6 – funguje na principu plameno-ionizační detekce, analyzátor pro stanovení celkového množství uhlovodíků $\sum C_xH_y$
- Calomat – 6 – funguje na principu měření tepelné vodivosti plynu a stanovuje vodík
- Ultramat – 6 – stanovuje koncentrace tří plynů CH_4 , CO , CO_2 a pracuje na principu střídání dvou paprsků infračerveného světla s dvouvrstvým detektorem a optickým vazebným členem

Fléra

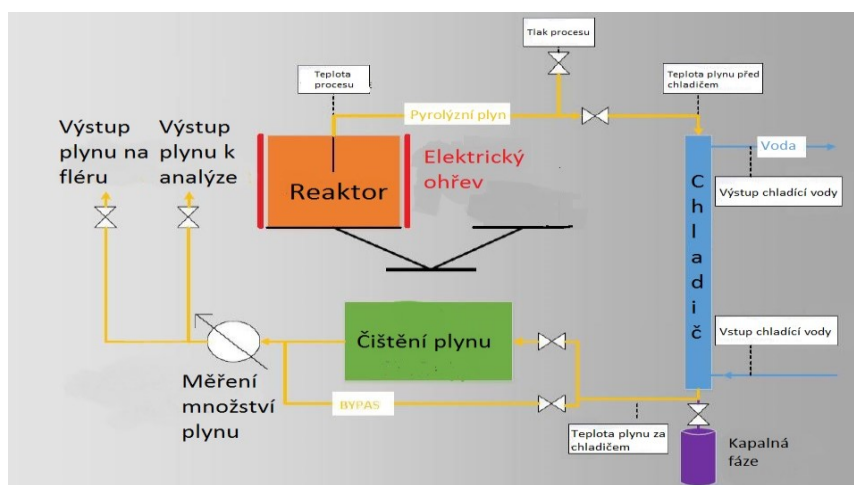
Fléra je do systému zařazena jako pomocné zařízení, které se využívá ke spalování přebytečného plynu a je zde také umístěna pro případ havarijního stavu. Je to typ hořáku, ve kterém neprobíhá míšení plynu se vzduchem. Tento typ hořáku je konstrukčně velice jednoduchý a vyznačuje se tzv. difúzním spalováním. Spalovací vzduch je odebírán pouze z prostoru výstupu plynu. Fléra spalující produkovaný pyrolýzní plyn je znázorněna na následujícím obrázku 8.5.



Obrázek č. 8.5: Fléra pro spalování pyrolýzního plynu při měření.

Řídicí systém

Do řídicího systému je zahrnuto několik termočlánků, které snímají teploty na několika místech zařízení. Termočlánky jsou umístěny na reaktoru, tak aby bylo možné řídit teplotu procesu. Poté jsou umístěny na chladiči plynu, tak aby bylo možné stanovit teplotní pole chladiče, jak na straně plynu, tak na straně chladicí kapaliny. Řídicí systém má několik tlakových snímačů, které mají za úkol snímat tlak na několika místech systému. Tyto části řídicího systému jsou napojeny pomocí PLC modulu na centrální řídicí systém, kde dochází ke sběru naměřených dat. Schéma řídicího systému je znázorněno na obrázku 8.6.



Obrázek č. 8.6: Schéma řídicího systému experimentální jednotky.

8.2 Praktické experimenty na pilotní jednotce

Cílem této práce bylo ověřit, zda granulometrie jako jeden z technických parametrů, má vliv na výtěžnost výstupních produktů z pyrolýzního procesu. Pro jednotlivé experimenty byla jako vstupní surovina zvolena energetická travina psineček velký, který byl testován ve 4 různých granulometrických formách. Ostatní parametry, jako doba zdržení materiálu v reaktoru 45 min., teplota procesu pro jednotlivé experimenty 500 °C, tlak cca 150 mBar, i inertizační plyn N₂ (dusík) byly pro jednotlivé experimenty identické. Teplota 500 °C byla zvolena na základě několika literárních studií, které uváděly, že biomasa se začíná rozkládat při teplotě okolo 200 °C. Při teplotě 350 °C dochází k maximálnímu úbytku hmotnosti a ten dále pokračuje do teploty 500 °C.

Před samotnými testy byla nutná příprava jednotky, která se skládala z kontroly funkčnosti všech mechanických, elektrických i záznamových celků potřebných pro experiment. Nutná byla také kontrola řídicího systému. V případě potřeby bylo nutné vyměnit kapaliny, filtry i vatu. Příprava zahrnovala kontrolu průchodnosti potrubí zařízení a všech filtračních celků. Následovala kontrola těsnosti celku tlakovou zkouškou, při které se celá soustava natlakuje plynem na požadovaný tlak pokusu a ověřuje se těsnost systému.

Samotný experiment spočívá ve vložení vstupní vsázky do zahřátého reaktoru. Poté se reaktorová část uzavře víkem a mechanicky se utáhne, z důvodu zajištění těsnosti reakční zóny. Celý reakční prostor je proplachován N₂ pro zajištění inertního prostředí v reakční zóně. Následuje nahrátí reaktoru na požadovanou procesní teplotu pro rozklad vstupního materiálu. Po ukončení každého experimentu bylo nutné nechat reaktor zchladnout na manipulační teplotu. Následovalo vážení všech nádob se vzorky pyrolýzního uhlíku, kapaliny a objem plynu byl měřen bubínkovým průtokoměrem.

Vyhodnocování experimentálních měření

Následující podkapitola se zabývá vyhodnocením experimentálních měření na pilotní jednotce. Pro jeden druh zvolené granulometrie byly vždy testy prováděny třikrát za sebou z důvodu ověření správnosti měření a vyloučení odchylek. Všechny výsledky z jednotlivých experimentálních měření jsou zaznamenány v tabulce 8.1. V tabulce 8.1 jsou zaznamenány výsledky výstupních produktů ze všech dvanácti měření, o čtyřech různých granulometrických poměrech, u jednoho druhu materiálu, kterým byla zvolena energetická travina psineček velký. Ostatní technické parametry jako teplota, inertní plyn, tlak i doba zdržení zůstaly pro jednotlivé experimenty totožné.

Tabulka č. 8.1: Výsledky všech 12 experimentů s různou granulometrií vstupní suroviny.

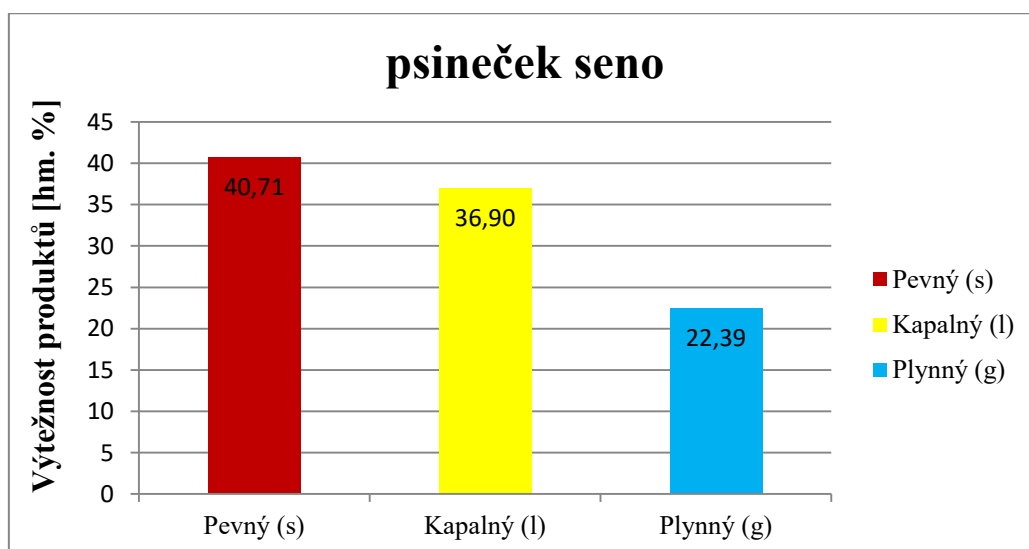
Granulometrie	Experiment	Výtěžnost jednotlivých produktů		
		Pevný (s)	Kapalný (l)	Plynný (g)
		[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
psineček - seno	1.	41,52	35,10	23,38
	2.	40,10	38,56	21,34
	3.	40,51	37,04	22,44
psineček - pelety celé	1.	42,84	46,01	11,15
	2.	40,72	48,79	10,49
	3.	41,84	47,09	11,07
psineček - pelety 1/2	1.	39,73	44,82	15,45
	2.	38,50	44,57	16,93
	3.	36,37	47,12	16,51
psineček - drcený	1.	37,30	44,03	18,67
	2.	34,68	46,50	18,83
	3.	36,16	44,93	18,91

Pro přehlednější vyhodnocení výsledků z jednotlivých experimentů byly naměřené hodnoty z jednotlivých měření zprůměrovány a zpracovány do tabulky 8.1.. V této tabulce je nejlépe patrné, která granulometrie vykazuje při totožných parametrech, změny v produkci výstupních produktů z jednotlivých experimentů.

Tabulka č. 8.1: Průměrné hodnoty ze série jednotlivých experimentálních měření s psinečkem velkým.

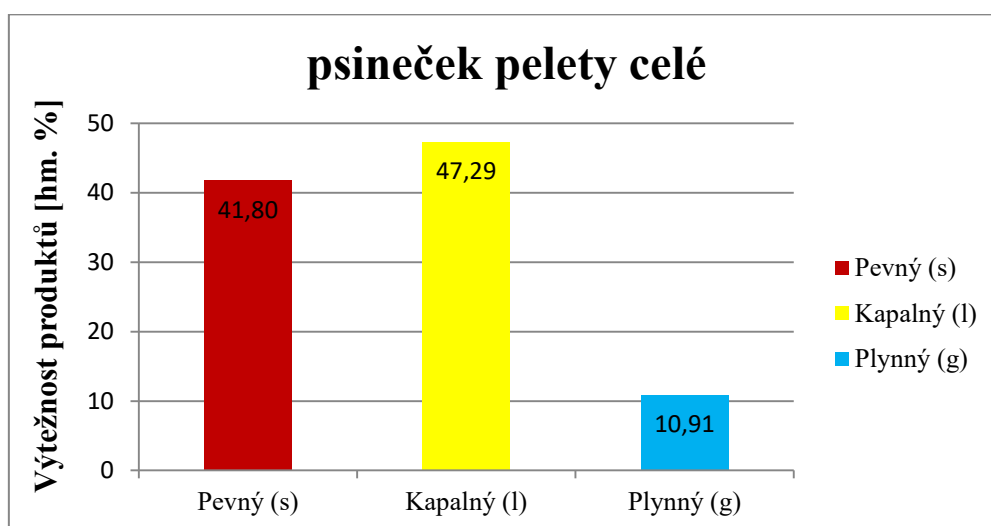
Granulometrie	Výtěžnost jednotlivých produktů		
	Pevný (s)	Kapalný (l)	Plynný (g)
	[hm. %]	[hm. %]	[hm. %]
psineček - seno	40,71	36,90	22,39
psineček - pelety celé	41,80	47,29	10,91
psineček - pelety 1/2	38,20	45,50	16,30
psineček - drcený	36,04	45,15	18,80

Na následujícím obrázku 8.7. jsou znázorněny průměrné hodnoty produktů první série testů s granulometrií psinečku v původní formě a to ve formě sena. Tuto granulometrii a výsledné hodnoty výstupních produktů z procesu bereme jako základní hodnoty, ke kterým budeme hodnotit a vztahovat jednotlivé série testů o jiných velikostech vstupní vsázky. Výsledné hodnoty výstupních produktů a tedy hmotnostní bilance u psinečku velkého ve formě sena byla následující: pevný zbytek 40,71 hm.%, kapalina 36,90 hm.% a plyn 22,39 hm.%



Obrázek č. 8.7: Znázorněné hodnoty první série testů s psinečkem velkým ve formě sena.

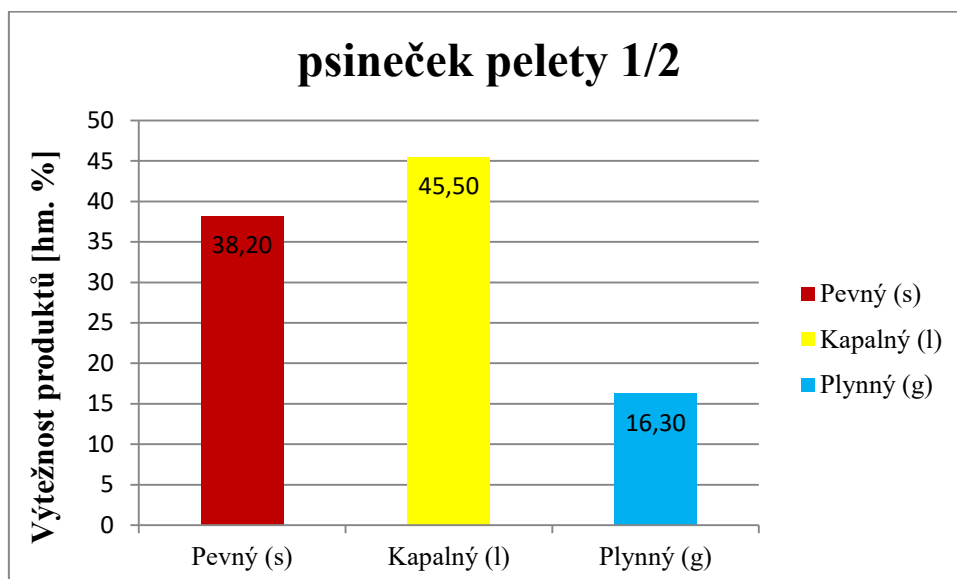
Na obrázku 8.8. je znázorněna druhá série testů s psinečkem velkým ve formě pelet, kde se předpokládala vyšší produkce pyrolýzní kapaliny. Tato zvýšená produkce kapaliny je způsobena rychlejším ohřevem objemu vsázky materiálu, což je zpravidla podmíněno jejich menší velikostí. Z tabulky 8.2 a na základě složení vstupního materiálu, které je uvedeno v tabulce 6.1., je patrné, že čím jemnější materiál a menší velikost částic oproti původnímu materiálu, tím dochází k vyšší produkci kapalných složek v procesu ve srovnání s původním materiálem. Z obrázku je patrná změna v poměru produktu vůči původní granulometrii. V tomto experimentu byl výtěžek produktů: pevný zbytek 41,80 hm.%, kapalina 47,29 hm.%, plyn 10,90 hm.%.



Obrázek č. 8.8: Znázorněné hodnoty druhé série testů s psinečkem velkým ve formě pelet celých.

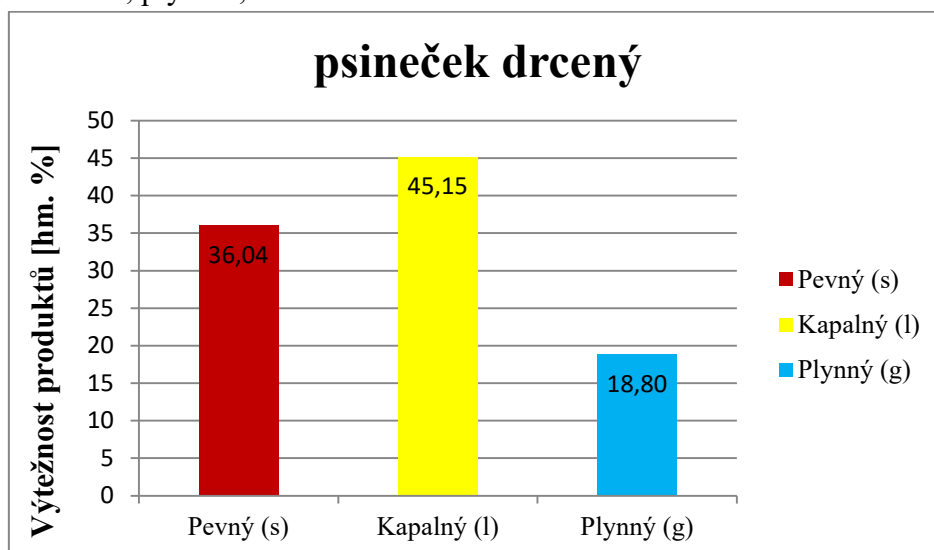
Na obrázku 8.9. je třetí série testů s psinečkem velkým ve formě ½ pelet. Zde byla granulometrie zmenšena oproti druhé sérii testů s psinečkem ve formě pelet celých. Zmenšení rozměrů částic mělo přinést další zvýšení produkce kapaliny. V tomto případě se produkce kapaliny již nezvýšila, ale naopak snížila. Toto snížení produkce kapaliny je

způsobeno rychlejším ohřevem částic vstupního materiálu oproti předchozím. To zapříčinilo rychlejší vznik kapalné složky procesu, která pak zůstala delší dobu v reakční zóně. Zde mohly probíhat sekundární reakce rozkladu kapaliny za vzniku plynu, kterým mohla pomoci přítomnost některých katalyzátorů ve vstupním materiálu viz. tabulka 6.1, například sodík a draslík, které mají katalytickou schopnost. Přítomnost těchto alkalických kovů ve vstupní surovině mohla přispět k vyšší produkci plynné složky. V tomto experimentu byl výtěžek produktů: pevný zbytek 38,20 hm. %, kapalina 45,50 hm. %, plyn 16,30 hm.%.



Obrázek č. 8.9: Znárodněné hodnoty třetí série testů s psinečkem velkým ve formě ½ pelet

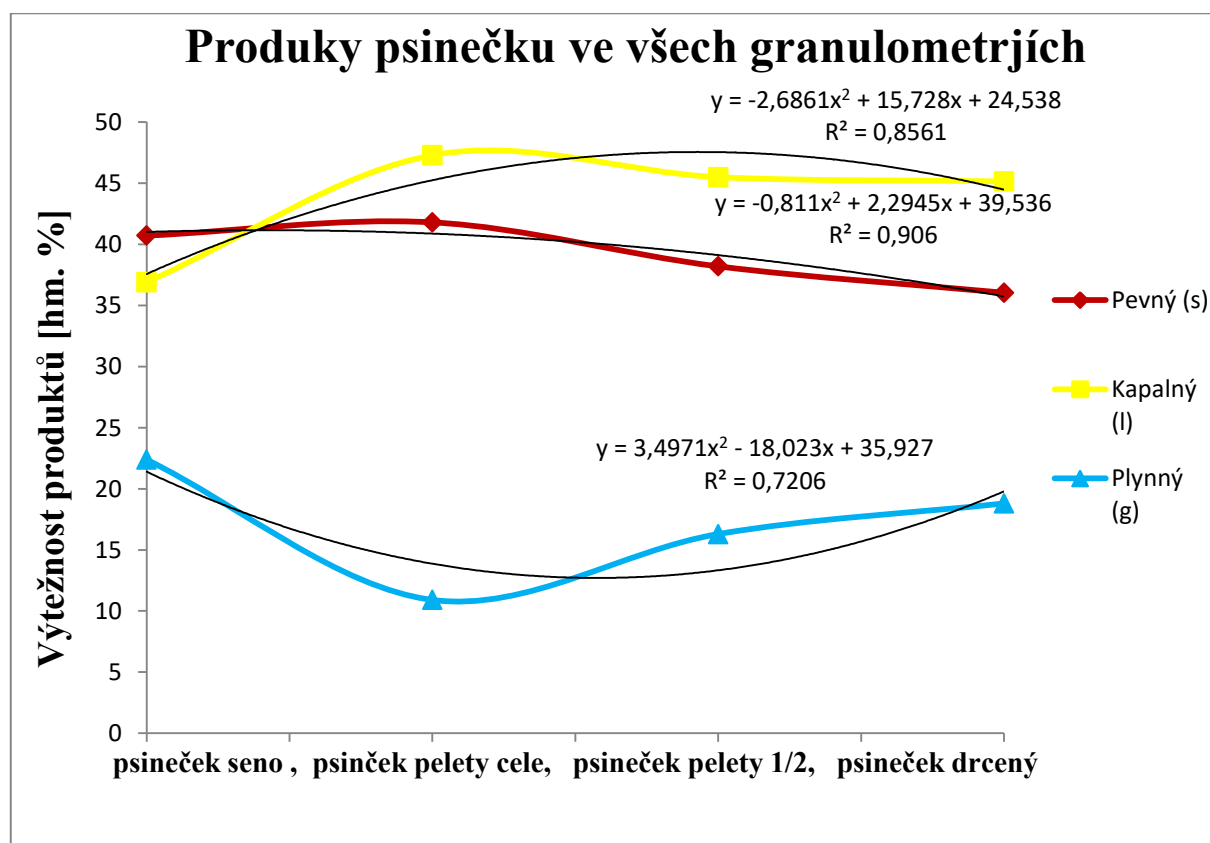
Na obrázku 8.10 je čtvrtá série testů s psinečkem velkým v drcené formě. U čtvrté série testů se potvrdily předpoklady sekundárních reakcí kapaliny s přítomnými katalyzátory a další prodloužení doby zdržení kapaliny v reakční zóně, na zvýšené produkci plynu. V tomto experimentu byl výtěžek produktů: pevný zbytek 36,04 hm. %, kapalina 45,15 hm. %, plyn 18,90 hm. %.



Obrázek č. 8.10: Znárodněné hodnoty čtvrté série testů s psinečkem velkým v drcené formě.

Z tabulky 8.1 a obrázků 8.7. až 8.10. jsou patrné změny v poměru jednotlivých produktů při různých granulometriích. Na základě rešeršní činnosti a mnoha provedených experimentů má granulometrie vliv na produkci výstupních produktů z pyrolýzního procesu. Zmenšující se rozměr částic materiálu vstupujícího do procesu pyrolýzy má vliv na nárůst kapalné a plynné frakce. Je to způsobeno tím, že menší částice mají větší specifický povrch a dochází u nich k dokonalejšímu prostupu tepla. To způsobuje lepší ohřev částic a dokonalejší tzv. do pyrolyzování oproti částicím s větší granulometrií. Pokud dochází k rychlé pyrolýze s dobou zdržení jen několik minut, dochází k produkci a vyššímu výnosu kapalné frakce. Avšak s delší dobou zdržení materiálu v reakční zóně, která u mých experimentů byla 45 minut, můžeme předpokládat sekundární reakce, které mají za následek zvýšení výnosu plynné frakce. Toto se na základě jednotlivých experimentů se změnou vstupní velikosti částic potvrdilo u série jednotlivých testů. V případě mých experimentů mohlo mít vliv na výtěžnost jednotlivých produktů i vyplnění vsázkového reaktoru. Každá granulometrie má jiný měrný objem a tedy i prostup tepla mohl být odlišný.

Na následujícím obrázku 8.11 jsou znázorněny průměrné hodnoty výstupních produktů ze všech experimentálních měření na laboratorní pyrolýzní jednotce.



Obrázek č. 8.11: Grafické znázornění všech produktů procesu pyrolýzy v závislosti na zvolené granulometrii

Z obrázku 8.11 je patrné, že změna granulometrie má vliv na výtěžnost výstupních produktů. Beru-li v úvahu z pohledu energetika, že nejvhodnější složkou pyrolýzního procesu by byl pyrolýzní plyn, doporučuji energetickou travinu psineček velký pro tyto účely použít v nadrcené formě. Tato granulometrická forma byla nejvhodnější, jak do

produkce množství pyrolýzního plynu, tak také na nejnižším objemu vyplnění používaného reaktoru.

8.2.1 Stanovení průměrné energetické hodnoty plynu

Na základě jednotlivých experimentálních měření bylo zjištěno, že pyrolýzní plyn z psinečku velkého obsahuje okolo 7 obj. % vodíku, 20 obj. % oxidu uhličitého a okolo 20 % uhlovodíku, jiné složky nebyly stanovovány z důvodu rozsahu a možností použitých měřicích aparatur. Jednotlivé hodnoty, které byly získány z analyzátorů, které popisují v kapitole 8.1.1 a z chromatografu jsou zaznamenány v následující tabulce 8.2

Tabulka č. 8.2: Naměřené hodnoty složení pyrolýzního plynu v testech s psinečkem ve formě pelet celých.

Pelety celé	Měření č.	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈
500 °C		[obj. %]							
	1.	6,60	19,90	21,00	12,20	4,20	1,50	1,20	0,30
	2.	6,90	19,70	21,60	12,70	4,30	1,40	1,20	0,20
	3.	6,80	19,50	21,30	13,00	4,50	1,60	1,30	0,20

Po analýze plynů z procesu pyrolýzy psinečku ve formě pelet, jsem stanovil průměrné zastoupení naměřených složek v pyrolýzním plynu z důvodu přehlednosti a pro další výpočty. Tyto průměrné hodnoty jsou zaznamenány v následující tabulce 8.4.

Tabulka č. 8.3: Průměrné hodnoty složení pyrolýzního plynu z psinečku ve formě pelet celých

Pelety celé	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₄ H ₈
	[obj. %]	[obj. %]	[obj. %]	[obj. %]	[obj. %]	[obj. %]	[obj. %]	[obj. %]
500°C	6,80	19,70	21,30	12,60	4,30	1,50	1,20	0,20

Výhřevnost je jednou z důležitých vlastností plynu. Pro další hodnocení energetické bilance experimentální pyrolýzní jednotky je tato vlastnost nejdůležitější. Hodnotu výhřevnosti směsi plynů lze stanovit z jednotlivých objemů podílů hořlavých složek analyzovaných v produkovaném pyrolýzním plynu podle vzorce 5.

$$Q_i = \sum_{i=1}^n Q_{i,i} \cdot \Omega_i \quad [MJ \cdot m_n^{-3}] \quad (5)$$

$$Q_i = Q_{i,H_2} \cdot \Omega_{H_2} + Q_{i,CO} \cdot \Omega_{CO} + Q_{i,CO_2} \cdot \Omega_{CO_2} + Q_{i,CH_4} \cdot \Omega_{CH_4} + Q_{i,C_2H_4} \cdot \Omega_{C_2H_4} + Q_{i,C_2H_6} \cdot \Omega_{C_2H_6} + Q_{i,C_3H_6} \cdot \Omega_{C_3H_6} + Q_{i,C_4H_8} \cdot \Omega_{C_4H_8} = [MJ \cdot m_n^{-3}] \quad (6)$$

Ω_i -je podíl hořlavých složek obsažených v analyzovaném pyrolýzním plynu

$$Q_i = 10,80 \cdot 0,068 + 12,70 \cdot 0,197 + 0 \cdot 0,213 + 35,70 \cdot 0,126 + 70,10 \cdot 0,043 + 64,90 \cdot 0,015 + 95,20 \cdot 0,002 + 125,50 \cdot 0,002 = 13,10 \quad [MJ \cdot m_n^{-3}] \quad (7)$$

Pro výpočet rovnice 7 jsem použil hodnoty výhřevností jednotlivých složek plynu z tabulky 8.4., v které jsou přehledně seřazeny.

Tabulka č. 8.4: Výhřevnosti jednotlivých plynů použitých pro výpočet

plynu	metan	etan	eten	propan	propen	butan, izobutan	buten, izobuten
C_xH_y	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈
výhřevnost	35,70	64,90	70,10	100,40	95,20	130,60	125,50
	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]
plynu	sirovodík	oxid uhelnatý	kyslík	oxid uhličitý	vodík	vlhkost	dušík
C_xH_y	H ₂ S	CO	O ₂	CO ₂	H ₂	H ₂ O	N ₂
výhřevnost	0,00	12,70	0,00	0,00	10,80	0,00	0,00
	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]	[MJ.m _n ⁻³]

Pro srovnání produkovaný plyn při pokusu s psinečkem ve formě pelet měl výhřevnost 13,10 MJ.m_n⁻³. Ta je srovnatelná s jinými energeticky využívanými plyny, jako jsou např.: koksárenský plyn 15,62 MJ.m_n⁻³, svítí plyn 14,50 MJ.m_n⁻³, generátorový plyn 5,86 MJ.m_n⁻³, vysokopecní plyn 3,81 MJ.m_n⁻³ aj. A také má výhřevnost jako některá pevná paliva jako: HU tříděné Sokolov 14,17 MJ.m_n⁻³, ČU prachové Kladno 15,57 MJ.m_n⁻³ aj. A proto se hodí pro energetické účely.

Z důvodu závady na analyzátorové trati nebylo možné provést měření pro další mnou zvolené granulometrie, proto další výpočty vychází pouze z této vypočítané hodnoty výhřevnosti.

9 Energetická bilance experimentálního zařízení

Reakce při procesu pyrolýzy jsou celkově endotermní, to znamená že, je třeba dodávat do systému energii ve formě tepla pro zajištění průběhu potřebných reakcí. U moderních systémů je možné část energie pokrýt z vlastních zdrojů, to znamená z produktů procesu, zejména využitím pyrolýzního plynu pro ohřev pyrolýzního systému. Zvolená experimentální laboratorní jednotky nebyla technicky vybavena pro použití vyrobeného pyrolýzního plynu pro vlastní ohřev reaktoru, pro který je použit elektrický ohřev. Jednotka je pouze experimentální se zaměřením na testování procesu pyrolýzy na různých materiálech, se zaměřením na výstupní produkty a jejich následné možnosti využití. Aby bylo možné provést energetickou bilanci systému a jednotlivých měření, musela by být jednotka dovybavena technologií měření vlastní spotřeby elektrické energie a musela by být zjišťovaná přesná energetická hodnota výstupních produktů. Proto jsem pro tuto část práce zvolil jen obecné vyjádření energetické bilance experimentální jednotky, které bylo stanoveno z příkonu zařízení a energetických hodnot produktů. Energetické hodnoty produktů byly zjištěny buď vlastním měřením, nebo z odborné literatury. Pro výpočet byla použita rovnice 5, z které je patrné, že účinnost procesu je závislá hlavně na příkonu, který u námi použité jednotky, nelze ani z části pokrýt z vlastních zdrojů, a také na poměru produktů procesu a jejich kvalitě.

$$\eta = \frac{m_{(s)} \cdot Q_{i(s)} + m_{(l)} \cdot Q_{i(l)} + m_{(g)} \cdot Q_{i(g)}}{P_0 \cdot \tau + m_m \cdot Q_i} [\%] \quad (8)$$

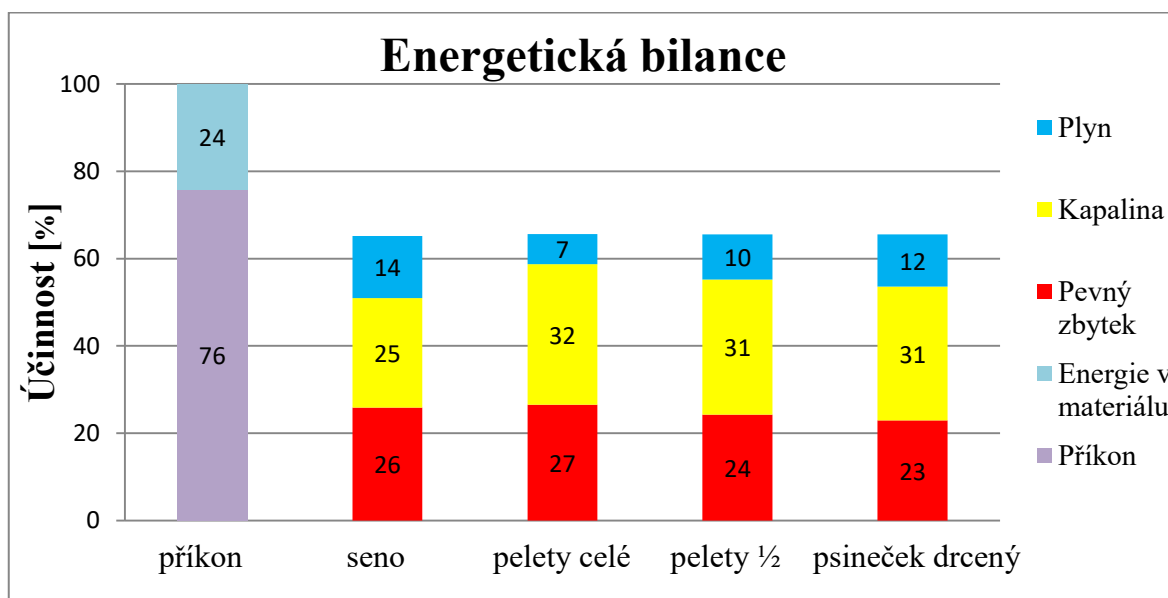
$m_{(s)}$ – hmotnost pevného produktu procesu, $Q_{i(s)}$ – výhřevnost pevného produktu, $m_{(l)}$ – hmotnost kapalného produktu procesu, $Q_{i(l)}$ – výhřevnost kapalného produktu, $m_{(g)}$ – objem plynného produktu, $Q_{i(g)}$ – výhřevnost plynného produktu, P_0 – příkon do jednotky watech, τ – čas testu v sekundách, Q_i – výhřevnost vsázky

Pro stanovení energetické bilance jsem použil hodnoty vyhledané v odborných článcích, které sice nebyly, přímo pro mnou zvolený materiál, ale jemu velice blízký. Nejen svojí podobou, ale i základními parametry. Hodnoty jsou získány z článku, který se zabýval pyrolýzou odpadní biomasy. V tomto článku jsou energetické hodnoty produktu pyrolýzy traviny Amarantu. Výhřevnost těchto produktů je uvedena v tabulce 9.1.

Tabulka č. 9.1: Hodnoty nalezené v literatuře a použité hodnoty pro výpočet [3]

travina Amarant			
	hodnoty v literatuře	zvolená hodnota,	
Pevný zbytek	12,10 – 15,80	13,10	[MJ. kg ⁻¹]
Kapalina	13,00 – 18,30	14,00	[MJ. kg ⁻¹]
Plyn	-	13,10	[MJ] · m _n ⁻³

Na následujícím obrázek 9.1 je znázorněna základní energetická bilance procesu pyrolýzy na experimentálním zařízení. Energie vložená do experimentálního zařízení je znázorněna v prvním sloupci obrázku 9.1 v dalších sloupcích je znázorněna energie v produktech. V další tabulce 10.1 je vypočtena energetická účinnost procesu pyrolýzy na experimentálním zařízení.



Obrázek č. 9.1: Energetická bilance experimentální jednotky při pokusech s psinečkem velkým s různou granulometrií.

Pro výpočet účinnosti jsem použil rovnici 5, do které jsem vložil hodnoty výhřevností jednotlivých produktů z tabulky číslo 9.1, množství jednotlivých produktů

z experimentů, které jsou v tabulce 8.1 a měřený příkon experimentální jednotky 2,5 kW. Hodnoty účinnosti přeměny materiálu v procesu pyrolýzy jsou znázorněny v tabulce 9.2.

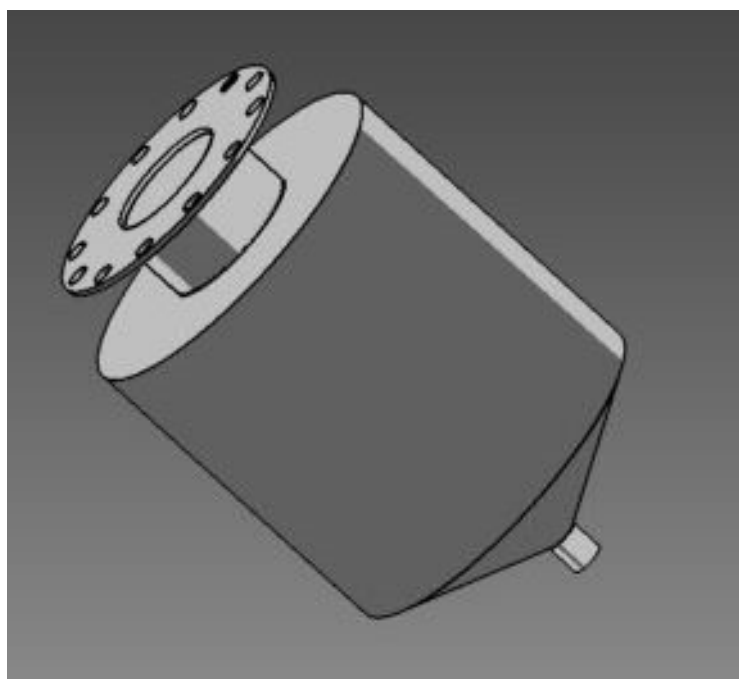
Tabulka č. 9.2: Účinnost procesu pyrolýzy s Psinečkem velkým na experimentální jednotce o různé granulometrii.

granulometrie	η
psineček - seno	0,615
psineček - pelety celé	0,619
psineček - pelety 1/2	0,618
psineček - drcený	0,618

Účinnost znázorněná v tabulce 9.2. je účinnost pouhé přeměny materiálu v procesu pyrolýzy. Pokud by se měly produkty procesu pyrolýzy používat pro výrobu energií, bude tato účinnost ještě nižší.

10 Doporučená konstrukční vylepšení

V průběhu samostatných experimentů se objevily jisté nedostatky na experimentálním zařízení. Při konstrukci jednotky se neuvažovalo s tím, že bude používána pro tak širokou škálu materiálů jako je tomu v současné době. Nedostatky, které se objevily při samotném testování, jsou důsledkem přímé závislosti na volbě použitého vstupního materiálu. U mnou použitého materiálu byla zřetelná vyšší produkce kapalných produktů. Toto zjištění mě následně přivedlo k prvnímu vylepšení a tím bylo zvýšení objemu akumulací nádoby na zachyt kapalných složek pod chladičem, která je znázorněna na obrázku 10.1. Pro toto vylepšení jsem vypracoval výkresovou dokumentaci, která je přiložena, jako příloha A a B k této diplomové práci. V souvislosti s vyšší produkcí kapalných produktů jsem navrhl úpravu potrubí pro vedení zchlazeného plynu do systému čištění plynu. Tato úprava by spočívala ve spádování tohoto potrubí směrem k akumulací nádobě kapalných produktů, tak aby vzniklá kapalina strhnutá proudem plynu do potrubí, mohla volně stékat zpět do akumulací nádoby a neusazovala se ve vlastním plynovém potrubí, kde po vyschnutí a delší době nepoužívání systému způsobuje ucpávání. Jako další úpravu bych navrhoval vlastní vylepšení ergonomie zařízení. Používaná experimentální pyrolýzní jednotka má všechny základní ovládací prvky umístěny ve spodní části systému, což je nevhodné, při samotné obsluze systému a při vlastním testování. Z tohoto důvodu bych navrhoval a doporučil přemístění těchto ovládacích prvků výše, pro jednodušší ovladatelnost, ale také pro zachování ergonomie práce. Všechny výkresy a modely jednotlivých částí experimentální jednotky jsou součástí příloh této diplomové práce.



Obrázek č. 10.1: Zvětšená nádoba na kapalně produkty používaného experimentálního pyrolýzního systému

11 Závěr

V dnešní době roste zájem o alternativní zdroje energie, mezi které pyrolýza beze sporu patří. Pyrolýza je schopná využívat širokou škálu alternativních paliv, od odpadů v různé formě, až po biomasu. Díky tomu může zvýšit energetickou soběstačnost v produkci energií.

Hlavním cílem této diplomové práce bylo ověřit vliv granulometrie vstupního materiálu, při procesu pyrolýzy, na množství výstupních produktů. Pro samotné experimenty byla jako vstupní materiál použita energetická travina psineček veliký, který je vhodný pro energetické účely a i z tohoto důvodu je pěstován v našich geologických podmínkách. Před samotnými experimenty bylo potřeba materiál upravit na různou granulometrii, tak aby byla zajištěna různá granulometrická vsázka.

Tato diplomová práce předkládá základní informace, jak o Psinečku velkém, tak o pyrolýzním procesu a jeho vlastnostech. Psineček velký byl v různých granulometriích podroben experimentům při teplotě 500 °C, tlaku 150 mBar a době zdržení 45 min. Při těchto experimentech bylo zjištěno, že výtěžnost jednotlivých produktů je závislá na granulometrii vstupního materiálu do procesu pyrolýzy. Nejvyššího množství vyprodukovaného plynu, vůči hmotnosti vsázky, bylo dosaženo při použití Psinečku v surovém stavu (forma sena), ale takto vysoká produkce plynu byla vykoupena maximálním objemem materiálu v reaktoru, což se u jiných granulometrií nedělo. A proto lze hodnotit, že nejlepší přeměny materiálu na plyn v poměru na vyplněný objem dosáhl psineček v drcené formě, při které měl vůbec nejnižší vyplněný objem a nejvyšší produkci plynu na hmotnost vsázky.

Výsledky měření prokázaly závislost granulometrie na výtěžnosti produktů. Z tohoto důvodu můžeme doporučit granulometrickou úpravu materiálu při procesu pyrolýzy. Díky této úpravě jsme schopni měnit poměr jednotlivých produktů, a také dosáhnout vyšší hmotnostní vsázky oproti neupravenému materiálu. Zmenšením granulometrie jsme schopni dosáhnout vyšší produkce pyrolýzního plynu. To by mohl být jeden směr, jak nahradit část fosilních paliv biomateriály nebo odpady. Naopak zvětšením granulometrie a kratší dobou zdržení materiálu v reakční zóně dosáhneme vyšší produkce pyrolýzní kapaliny, která se dobře uplatňuje v chemickém průmyslu nebo jako palivo. Tyto změny přinášejí změnu v poměru produktů, takže jimi lze ovlivnit samotný proces směrem, který chceme nebo vyžadujeme pro následující využití produktů. Toto hodnocení je nutné považovat pouze za orientační, z důvodu nízkého počtu experimentů, při zatím jedné volbě teploty.

Přínos této práce je v předložení poznatků vlivu granulometrie na výtěžnost jednotlivých produktů procesu pyrolýzy, základní energetické zhodnocení a návrhy na vylepšení používaného laboratorního pyrolýzního systému. Závěrem mohu konstatovat, že zadané cíle mé diplomové práce byly splněny. Je ovšem třeba brát ohled na to, že pyrolýza je proces širokých možností a výzkum v této oblasti není uzavřen, jelikož nabízí mnoho dalších výzkumných možností např. další experimenty psinečku velkého o stejných granulometriích, ale při jiných volbách teplot, výzkum pyrolýzního uhlíku a možnosti jeho uplatnitelnosti v průmyslové praxi, výzkum pyrolýzní plynné složky, zejména

energetických parametrů a srovnání s využívanými plyny, možnost spalování horkého pyrolýzního plynu a v neposlední řadě možnosti a návrhy na čištění plynných produktů z tohoto procesu.

12 Citovaná literatura

- [1] Eurostat. *europa.eu*. [Online] eurostat. [Citace: 9. Duben 2016.] <http://ec.europa.eu/eurostat>.
- [2] **Molek, T.** Pyrolýza – princip, historie a současnost. *O ENERGETICE.cz*. [Online] 2. Duben 2015. [Citace: 5. Květen 2016.] <http://oenergetice.cz/technologie/pyrolyza-princip-historie-a-soucasnost/>.
- [3] **Staf, Marek.** Výzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva. *Biom.cz*. [Online] <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyzkum-termicke-konverze-odpadni-biomasy-na-plynna-a-kapalna-paliva>. ISSN: 1801-2655..
- [4] *Studie zařízení na Pyrolytický rozklad odpad*. Ostrava : autor neznámý, 2010.
- [5] **Jílková, L. Cíahotný, K. Černý, R.-** TECHNOLOGIE PRO PYROLÝZU PALIV A ODPADŮ. *Paliva 4* . Praha 6 : autor neznámý, 2012, stránky 74 - 80. [file:///C:/Users/Ondra/Downloads/76_technologie_pro_pyrolyzu_paliv_a_odpad_u%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Ondra/Downloads/76_technologie_pro_pyrolyzu_paliv_a_odpad_u%20(1).pdf).
- [6] **Rossemann, R.** *Substantielle Charakterisierung von Substantielle*. Braunschweig : Fakultät der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 1998. Sv. 108.
- [7] **Basu, P.** *Biomass Gasification & Pyrolysis*. Burlington : Academic Press, 2010. 978-0-12-374988-8.
- [8] **Bridgwater, A, V.** *Biomass fast pyrolysis*. Bir mingham : Aston University, 2004. str. 49. 0354-9836.
- [9] **Won Chan Park, Arvind Atrey, Howard R. Baum.** Experimental and theoretical investigation of heat and mass transfer processes during wood pyrolysis. *Combustion and Flame*. 2010, Sv. 157, 3.
- [10] Le Chatelier's principle. [Online] Wikipedia, 2. listopad 2015. [Citace: 14. prosinec 2015.] https://en.wikipedia.org/wiki/Le_Chatelier%27s_principle.
- [11] **Roubíček, V., Buchtele, J.** *Uhlí*. Ostrava : Montanex, 2002. str. 173. 80-7225-063-9.
- [12] **Dudek, R., Peřinová, K., Kalousek, J.** *Teorie technologických procesů*. Ostrava : Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2012. str. 239. 978-80-248-2571-7.
- [13] **J.A. Menéndez, A. Domínguez, M. Inganzo, J.J. Pis.** Microwave pyrolysis of sewage sludge: analysis of the gas fraction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2004, Sv. 2, 71.
- [14] **Miles, Tom.** Gasifiers. *BioEnergylist*. [Online] 12. 4 2006. [Citace: 22. 12 2015.] <http://gasifiers.bioenergylists.org/?q=node/223>.

- [15] **Budayová, M.** *Výroba dřevného plynu splyňováním vo fluidnom reaktore.* Brno : Fakulta strojniho inženýrství, 2007. 978-80-214-3542-1.
- [16] **Di BLASI, C.** *Modeling chemical and physical processes of wood and.* Neapol : Dipartimento di Ingegneria Chimica, Università degli Studi di Napoli, 2007.
- [17] **Barbotti, S. M., Mohamed, T. J.** Optimatization of pyrolysis conductions of scrap tires under inert atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2004.
- [18] **M. Arabiourrutia, G. Lopez, G. Elordi, M. Olazar, R. Aguado, , J. Bilbao.** Product distribution obtained in the pyrolysis of tyres in a conical spouted bed reactor. *Chemical Engineering Sciens.* 2007, Sv. 62, 18 - 20.
- [19] **Mahmood M. Barbootib, Thamer J. Mohameda, Alaa A. Hussaina, Falak O. Abasa.** Optimization of pyrolysis conditions of scrap tires under inert gas atmosphere. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2004, Sv. 72.
- [20] **R.M. Wu, D.J. Lee, Chang, J.L. Shie.** Fitting TGA data of oil sludge pyrolysis and oxidation by applying a model free approximation of the Arrhenius parameters. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 2006, Sv. 76.
- [21] **Je-Lueng Shie, Feng-Ju Tsou, Kae-Long Lin, Ching-Yuan Chang.** Bioenergy and products from thermal pyrolysis of rice straw using plasma torch. 2010, Sv. 101.
- [22] Anup Kumar Sadhukhan, Parthapratim Gupta, Ranajit Kumar Saha. *Bioresource Technology.* 2009, Sv. 100, 12.
- [23] **Undri, A. Rosi, L. Frediani, M. Frediani, P.** Microwave Pyrolysis of Polymeric Materials. *Technology Microwave Heating.* 2011. [Microwave pyrolysis of polymeric materials](http://www.intechopen.com/books/microwave-heating/microwave-pyrolysis-of-polymeric-materials "Microwave pyrolysis of polymeric materials").
- [24] **Quanrun, L. Haoquan, H. Qiang, Z. Shengwei, Z. Guohua, Ch.** Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis. *Fuel.* 2004. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236103003867?np=y>.
- [25] **Gerhart, W.** *Ullman's Encyklopedia of Industrial Chemistry.* Weicheim : autor neznámý, 1986. Sv. 5th. ISBN 3-527-20107-6.
- [26] **Ringer, M. Putche, V. Scahill, J.** *Large - Scale Pyrolysis Oil Production.* Colorado : autor neznámý, 2006. NREL/TP-510-37779 .
- [27] **Sinag, A.** Detailed characterization of the pyrolytic liquids obtained by pyrolysis of sadust. *Jour-nal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 90, 2011.
- [28] **Ertas, M. Alma, M. H.** Pyrolysis of laurel extraction residues in a fix-bed reactor. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* 88, 2010, stránky 22 - 29.

- [29] *Zpracování agrotechnického odpadu pomocí pomalé nízkoteplotní pyrolýzy.* **Barger, A. Skoblja, S. Buryan, P.** Brno : autor neznámý, 2008.
- [30] Ministerstvo životního prostředí. *Zákon o odpadech a o změně některých dalších zákonů.* [Online] 15. Květen 2001. [Citace: 10. Duben 2016.] http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/8FC3E5C15334AB9DC125727B00339581/%24file/Z%20185_2001.pdf.
- [31] Vítejte na Zemi. *Multimedialní ročenka životního prostředí.* [Online] 2009. http://vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=vytriditelne_slozky_odpadu&site=odpady.
- [32] Přehled dosahovaných výsledků. *EKO KOM.* [Online] 2015. [Citace: 10. Duben 2016.] <http://www.ekokom.cz/cz/ostatni/vysledky-systemu/vyrocní-shrnutí>.
- [33] **Fanta, P. a kol.** *Strategie prevence vzniku a třídění využitelných složek komunálního odpadu na obecní úrovni a formování trhu s vytríděnými surovinami v České Republice.* Praha : IEEP, Institut pro ekonomickou a ekologickou politiku při Národohospodářské fakultě Vysoké školy ekonomické v Praze,, 2008.
- [34] Ministerstvo životního prostředí. *Vybrané ukazatele odpadového hospodářství v oblasti.* [Online] mzp, 2013. [Citace: Dubna. 11 2016.] [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/vybrane_ukazatele_odpadoveho_hospodarstvi/\\$FILE/OODP-vyhodnoceni_2002-2013_oleje_pneumatiky-20150707.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/vybrane_ukazatele_odpadoveho_hospodarstvi/$FILE/OODP-vyhodnoceni_2002-2013_oleje_pneumatiky-20150707.pdf).
- [35] Enwi Web. *Zpracování pryže a ojetých pneumatik.* [Online] Univerzita Pardubice, 2001. [Citace: 11. Duben 2016.] <http://www.enviweb.cz/clanek/odpady/25738/studentske-prace-zpracovani-pryze-a-ojetych-pneumatik>.
- [36] **Dohányos, M.** Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. *BIOM.* [Online] [Citace: 11. Duben 2016.] <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskyh-kalu>.
- [37] **Lyčková, B.** Posouzení možnosti využití kalů z ČOV na povrchu terénu. *BIOM.* [Online] [Citace: 11. Dubna 2016.] <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/posouzeni-moznosti-vyuziti-kalu-z-cov-na-povrchu-terenu>.
- [38] **L., Kubík.** Rizikové prvky v kalech z čistíren odpadních vod (ČOV). *BIOM.* [Online] [Citace: 11. Duben 2016.] <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/rizikove-prvky-v-kalech-z-cistiren-odpadnich-vod-cov>.
- [39] *STÁTNÍ ENERGETICKÁ KONCEPCE.* Praha : Ministerstvo průmyslu a obchodu, 2014.

- [40] **Bautista, J, R. Russel, W, B. Savile, D, A.** Time-resolved pyrolysis products distributions of softening coal. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*. 25, 1986, Sv. 4. ISSN: 01964313.
- [41] *Pyrolýza hnědého uhlí s vysokým obsahem prchavých látek.* **Jílková, L. Ciahotný, K. Černý, R. Kusý, J.,Valeš, J. 5, PALIVA.**
- [42] **Bridgwater, A, V.** Principles and practice of biomass fast pyrolysis proceses for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1999, Sv. 3 - 22, 51.
- [43] **Ryu, C. Sharifi, VN. Swithenbank, J.** Waste pyrolysis and generation of storable char. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENERGY RESEARCH*. 2, 2007, 31.
- [44] **Scheirs, J. Caminoa,G. Tumiattib, W.** Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. *European Polymer Journal*. 2001, Sv. 37, 5.
- [45] *Zemědělská technika a biomasa.* **Jevič, P.** Praha 10 : Výzkumný ústav zemědělský techniky Praha, 2004. 80-86884-00-7.
- [46] *Fast pyrolysis of natural polysaccharides as a potential industrial process.* **Radlein, d. Piskorz,J.Scott, D.S.** Ontario : Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, 1991.
- [47] **Horák, J.** tzb-info. o spalování tuhých paliv. [Online] VŠB, TU Ostrava, Výzkumné energetické centrum, 28. Květen 1012. [Citace: 30. Prosinec 2015.] <http://energetika.tzb-info.cz/8644-o-spalovani-tuhych-paliv-v-lokalnich-topenistich-2>.
- [48] **Pikman, M.** *Spalování a spalovací zařízení.* Praha : ČVUT, 1964. stránky 8 - 11.
- [49] **Beneš, M.** *Plynárenství.* Praha : Atypo, 1997. 80-902378-0-0.
- [50] **Horák, J.** Úvod do teorie spalování tuhých. *vec.vsb.cz*. [Online] VŠB - Technická univezita ostrava. [Citace: 30. Prosinec 2015.] <http://vec.vsb.cz/userfiles/pdf/studijni-materialy/spalovani-tuhych-paliv.pdf>.
- [51] *A Short Historical Review of Fast Pyrolysis of Biomass.* **Radlein, D. Quignard, A.** místo neznámé : HAL, 2013, Oil and Gas Science and Technology, Sv. 4, str. 68. 765 - 783.
- [52] **L., Holada.** Chemička v Záluží. *Historie Litvínovska*. [Online] 23. Leden 2011. [Citace: 28. Leden 2015.] <http://litvinov.sator.eu/kategorie/zanikle-obce/zaluzi/chemicka-v-zaluzi>.
- [53] **Staf, M.** Výzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva. *BIOM.CZ*. [Online] 12. Leden 2005. [Citace: 15. Leden 2016.] <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyzkum-termicke-konverze-odpadni-biomasy-na-plynna-a-kapalna-paliva>. ISSN: 1801-2655.

- [54] Our Technology. *Balboa Pacific Corporation*. [Online] Balboa Pacific Corporation, 2004. [Citace: 15. Leden 2016.] <http://www.balboa-pacific.com/ourtechnology.htm>.
- [55] **Richers, U. Bergferldt, B.** *Das Siemens Schwel-Brenn-Verfahren. Forschungszentrum Karlsruhe*. Karlsruhe : Technik und Umwelt, 1996. 0947-8620.
- [56] **Cramers, M , F G.** *Technical status of biomass co-firing*. Arhem : Kema, 2009. 50831165.
- [57] **Rudolf, M.** Bio - Syngas via Choren's gasifikation technologi. *tu-freiberg*. [Online] 2010. [Citace: 27. Leden 2015.] <http://tu-freiberg.de/sites/default/files/media/professur-fuer-energieverfahrenstechnik-und-thermische-rueckstandsbehandlung-16460/publikationen/2010-04-3.pdf>.
- [58] **Sassmanová, V.** *Možnosti využití pyrolýzního procesu v oblasti zpracování vybraných druhů materiálů na jednotce Pyromatic*. Ostrava : VŠB - TUO, 2014.
- [59] Český statistický úřad. CZSO. [Online] -. - 2015. [Citace: 14. Brezen 2016.] <https://www.czso.cz/documents/10180/36740496/2701411626.pdf/a87f7fdb-f3a5-4650-ba5e-8c68feb16347?version=1.0>.
- [60] **Petřiková, Vlasta.** Energetické plodiny, povodné a eroze. *BIOM.CZ*. [Online] Biom, 9. Srpen 2009. [Citace: 14. Březen 2016.] <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/energeticke-plodiny-povodne-a-eroze>. ISSN: 1801-2655..
- [61] **Frydrych, J. Macháč, R. Andert, D.** alternative use of production of grass land with high species diversity for energy purposes. *Agritech scinece*. 2011.
- [62] *Zemědělská technika a biomasa*. Praha : Výzkumný ústav zemědělské techniky Praha, 2004. ISBN: 80-86884-00-7.
- [63] CZ Biom. *Psineček velký*. [Online] Biom.cz, 31. Červenec 2011. [Citace: 20. Duben 2016.] <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/psinecek-velky>. ISSN: 1801-2655.
- [64] **Zajonc, O. Frydrych, J.** Mechanické vlastnosti pelet z energetických travin. *Agritech Science*. 2012. <http://www.agritech.cz/clanky/2012-2-9.pdf>.
- [65] **Sultana, A. Kumar, A. Harfield, D.** Development of agri-pellet production cost and optimum size. *Bioresource Technology*. 14, 2010, Sv. 101.
- [66] ČSN EN 14588. *Tuhá biopaliva - Terminologie, definice a popis*. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011.
- [67] ČSN EN 14961-6. *Tuhá biopaliva - Specifikace a třídy paliv - Část 6: Nedřevní pelety pro maloodběratele*. Praha : Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011.

- [68] **Kalian, n. Vance morey, R.** Size enlargement methods and equipments, part 2: Agglomerate bonding and strength. in FAYED. *Handbook of powder science*. 1997.
- [69] **Lindley, J,A. Vossoughi, M.** Physical properties of biomass briquets. Transactions of the ASAE. *American Society of Agricultural Engineers*. 1989.
- [70] **Ledward, D,A. Mitchell, J,R.** Protein extrusion - more questions than answers. *Food Tech*. 1986.
- [71] **Rhén, Ch. Gref, R. Sjöström, M. Wästerlund, I.** Effects of raw material moisture content, densification pressure and temperature on some properties of Norway spruce pellets. *Fuel Processing Technology*. 2005. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382005000743>.
- [72] **Stelte, W. Kohl, K, J. Sanadi, S, A.** Fuel pellets from biomass: The importance of the pelletizing pressure and its dependency on the processing conditions. *Fuel*. 2011. doi:10.1016/j.fuel.2011.05.011.
- [73] Topný pasek ze skelného hedvábí. *meres.henlich*. [Online] [Citace: 24. Duben 2016.] <http://meres.hennlich.cz/produkty/povrchove-ohrevy-odporove-topne-pasky-177/topny-pasek-ze-skelneho-hedvabi-s45.html>.
- [74] **Dvoráček, T.** *Model průtokoměru s clonou*. Brno : VUT, 2011.

Seznam obrázků

Obrázek č. 2.1: Grafické znázornění pyrolýzního rozkladu v závislosti na teplotě [6]	13
Obrázek č. 2.2: Závislost rovnovážné koncentrace CO a CO ₂ na teplotě pro Boudouardovu reakci. [14]	16
Obrázek č. 2.3: Vsázkový typ reaktoru zvolený pro experimentální měření.....	19
Obrázek č. 2.4: Pyrolýzní uhlík experimentu s psinečkem ve formě sena	20
Obrázek č. 2.5: Ukázka kapalně frakce z pyrolýzního experimentu.	21
Obrázek č. 3.1: Průměrné složení směsného komunálního odpadu v ČR. [31].....	22
Obrázek č. 3.2: Míra recyklace v ČR v roce 2015. [32]	23
Obrázek č. 3.3: Nejčastější molekulární struktura hemicelulózy.....	26
Obrázek č. 3.4: Ukázka rozkladu celulózy při pyrolýze. [7]	27
Obrázek č. 4.1: Vliv přebytku vzduchu na dokonalost spalování. [50]	29
Obrázek č. 5.1: Chemička v Záluží v roce 1943	31
Obrázek č. 5.2: Systém firmy BABCOCK	32
Obrázek č. 5.3: Systém firmy Balboa Pacific Corporation [54]	33
Obrázek č. 5.4: Systém RCP (Recycled Clean Products) Chyba! Záložka není definována.	
Obrázek č. 5.5: Systém SBV	34
Obrázek č. 5.6: Systém HAMM..... Chyba! Záložka není definována.	
Obrázek č. 5.7: Systém Carbon – V	35
Obrázek č. 6.1: Psineček velký (Agrostis Gigantea) a) čerstvá tráva klas b) stéblo c) mělký kořenový systém	39
Obrázek č. 7.1: a - příprava drtiče, b- kladívkový drtič Green Energy 9FQ 50.....	40
Obrázek č. 7.2: a – vysušený původní materiál b – nadrcený materiál.....	40
Obrázek č. 7.3: a - Peletovací lis KAHL 14 – 175 b – pelety vyrobené z psinečku velkého	41
Obrázek č. 7.4: Připravené vzorky o různé granulometrii.	44
Obrázek č. 8.1: Model reaktoru v AutoCAD Inventoru.	45
Obrázek č. 8.2: Model chladiče experimentální Pyrolýzní jednotky zpracovaný v programu Auto CAD Inventor.	46
Obrázek č. 8.3: Schéma zapojení promývaček v systému čištění plynu.....	47
Obrázek č. 8.4: a - Schéma bubnového průtokoměru b – bubnový průtokoměr použitý pro měření	48
Obrázek č. 8.5: Fléra pro spalování pyrolýzního plynu při měření.	49
Obrázek č. 8.6: Schéma řídicího systému experimentální jednotky	49
Obrázek č. 8.7: Znázorněné hodnoty první série testů s psinečkem velkým ve formě sena.....	52
Obrázek č. 8.8: Znázorněné hodnoty druhé série testů s psinečkem velkým ve formě pelet celých.	52
Obrázek č. 8.9: Znázorněné hodnoty třetí série testů s psinečkem velkým ve formě ½ pelet.....	53
Obrázek č. 8.10: Znázorněné hodnoty čtvrté série testů s psinečkem velkým v drcené formě.	53

Obrázek č. 8.11: Grafické znázornění všech produktů procesu pyrolýzy v závislosti na zvolené granulometrii.....	54
Obrázek č. 9.1: Energetická bilance experimentální jednotky při pokusech s psínečkem velkým s různou granulometrií.....	57
Obrázek č. 10.1: Zvětšená nádoba na kapalné produkty používaného experimentálního pyrolýzního systému	59
Obrázek č. 12.1: Produkce pevného podílu při jednotlivých experimentech . Chyba! Záznam není definován.	
Obrázek č. 12.2: Produkce kapalného podílu při jednotlivých pokusech Chyba! Záznam není definován.	
Obrázek č.12.3:Produkce plynného podílu při jednotlivých pokusech Chyba! Záznam není definován.	

Seznam tabulek

Tabulka č. 2.1: Pyrolýzní technologie a jejich hlavní produkty	14
Tabulka č. 4.1: Uvádí přehled spalovacích rovnic při spalování některých plynů. .	29
Tabulka č. 4.2: Přehled základních zplyňovacích reakcí a rovnic.	30
Tabulka č. 4.3: Srovnání termických metod.	30
Tabulka č. 5.1: Seznam pyrolýzních jednotek [58]	36
Tabulka č. 6.1: Základní parametry Psínečku velikého stanovené v sušině. [64] ...	38
Tabulka č. 8.1: Průměrné hodnoty ze série jednotlivých experimentálních měření s psínečkem velkým.	51
Tabulka č. 8.2: Naměřené hodnoty složení pyrolýzního plynu v testech s psínečkem ve formě pelet celých.	55
Tabulka č. 8.3: Průměrné hodnoty složení pyrolýzního plynu z psínečku ve formě pelet celých	55
Tabulka č. 8.4: Výhřevnosti jednotlivých plynů použitých pro výpočet	56
Tabulka č. 9.1: Hodnoty nalezené v literatuře a použité hodnoty pro výpočet [3] ..	57
Tabulka č. 9.2: Účinnost procesu pyrolýzy s Psínečkem velkým na experimentální jednotce o různé granulometrii.	58

Seznam příloh

Příloha č. A: Výkresy svařence

Příloha č. B: Výkres sestavy svařence

Příloha č. C: Výkres kusovník

Příloha č. D: Záznamová tabulka všech provedených experimentálních měření

Záznamová tabulka všech provedených experimentálních měření.

Přineček seno test 1.										Přineček seno test 2.										Přineček seno test 3.										Průměrné honoty testů	
m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		Počet testů:						
Čas testu										Čas testu										Čas testu											
Začátek	Konec		12.02.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		12.02.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		12.02.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		18.02.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		18.02.2016	Vlhkost vzorků	Počet testů:						
9:44	10:27			7,38						12:44	13:24				10:00	10:43															
Začátek	Konec	Rozdíl	hm. %							Prachová	Píleš				Začátek	Konec															
Vložka	1458,3	1 545,5	87,2	41,5	Tuhý zbytek										Vložka	1497,6	1 597,5	89,9	40,5	Tuhý zbytek											
Pyrolyzní kapalina	41	91,7	50,7							Pyrolyzní kapalina	41	123,6	82,6		Pyrolyzní kapalina	36,2	108,3	72,1													
Probůblavačká voda	1304,4	1543,8	239,4							Probůblavačká voda	1237,5	1312,2	74,7		Probůblavačká voda	1298	1305,3	7,3													
Probůblavačká olej	697,8	479,8	-218,0							Probůblavačká olej	541,9	468,2	-73,7		Probůblavačká olej	586	588,3	2,3													
Probůblavačká voda	355,1	356,7	1,6	35,1	73,7					Probůblavačká voda	356,7	358	1,3	38,6	84,9	Probůblavačká voda	353,1	353,6	0,5	37,0											
Plyn	501	550,1	49,1	23,4						Plyn	620	667	47,0	21,3		Plyn	675	724,8	49,8	22,4											
			Σ	100,0	100	100	100	100	100				Σ	100	100																
Přineček pelety celé test 1.										Přineček pelety celé test 2.										Přineček pelety celé test 3.										Průměrné honoty testů	
m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		Počet testů:						
Čas testu										Čas testu										Čas testu											
Začátek	Konec		18.02.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		19.02.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		19.02.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		25.02.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		25.02.2016	Vlhkost vzorků	Počet testů:						
9:54	10:30			3,18						9:54	10:30				10:05	10:54															
Začátek	Konec	Rozdíl	hm. %												Začátek	Konec															
Vložka	1458,8	1 556,4	97,6	42,8	Tuhý zbytek					Vložka	1492	1 585,9	93,9	40,7	Tuhý zbytek																
Pyrolyzní kapalina	51,6	157,4	105,8							Pyrolyzní kapalina	231,8	335,1	103,3			Pyrolyzní kapalina	47	374,8	327,8												
Probůblavačká voda	1305,3	1303,2	-2,1							Probůblavačká voda	1146,8	1151,4	4,6			Probůblavačká voda	1086	868	-218,0												
Probůblavačká olej	588,3	589,2	0,9							Probůblavačká olej	654,1	656,1	2,0			Probůblavačká olej	596,5	593,9	-2,6												
Probůblavačká voda	353,6	353,8	0,2	46,0	104,8					Probůblavačká voda	351,9	354,5	2,6	48,8	112,5	Probůblavačká voda	353,8	354,2	0,4	47,1											
Plyn	738,8	764,2	25,4	11,2						Plyn	83	107,2	24,2	10,5		Plyn	916	941,3	25,3	11,1											
			Σ	100	100	100	100	100	100				Σ	100	100																
Přineček pelety 1/2 test 1.										Přineček pelety 1/2 test 2.										Přineček pelety 1/2 test 3.										Průměrné honoty testů	
m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		Počet testů:						
Čas testu										Čas testu										Čas testu											
Začátek	Konec		25.02.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		10.03.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		03.03.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		03.03.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		03.03.2016	Vlhkost vzorků	Počet testů:						
9:43	10:30			0,73						9:45	10:42																				
Začátek	Konec	Rozdíl	hm. %												Začátek	Konec															
Vložka	1456,3	1 546,8	90,5	39,7	Tuhý zbytek					Vložka	1499	1 585,9	86,9	35,3	Tuhý zbytek																
Pyrolyzní kapalina	374,8	453,5	79,1							Pyrolyzní kapalina	33	124,4	91,4			Pyrolyzní kapalina	33,4	144,8	111,4												
Probůblavačká voda	1150,6	1175,6	25,0							Probůblavačká voda	1146,8	1151,4	4,6			Probůblavačká voda	1161,8	1165,4	3,6												
Probůblavačká olej	593,9	588,2	-5,7							Probůblavačká olej	654,1	656,1	2,0			Probůblavačká olej	639,5	639,1	-0,4												
Probůblavačká voda	354,2	357,9	3,7	44,8	102,1					Probůblavačká voda	351,9	354,5	2,6	44,6	100,6	Probůblavačká voda	350,4	354,2	3,8	47,1											
Plyn	947,8	983	35,2	15,5						Plyn	83	121,2	38,2	16,9		Plyn	735,5	777	41,5	16,1											
			Σ	100	100	100	100	100	100				Σ	100	100																
Přineček dřevy test 1.										Přineček dřevy test 2.										Přineček dřevy test 3.										Průměrné honoty testů	
m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		m=	300 l=	500°C	Datum		Počet testů:						
Čas testu										Čas testu										Čas testu											
Začátek	Konec		03.03.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		03.03.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		03.03.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		10.03.2016	Vlhkost vzorků	Začátek	Konec		10.03.2016	Vlhkost vzorků	Počet testů:						
9:30	10:18			7,62						12:32	13:12																				
Začátek	Konec	Rozdíl	hm. %												Začátek	Konec															
Vložka	1498,8	1 593,1	94,3	37,3	Tuhý zbytek					Vložka	1456,4	1 548,5	92,1	34,7	Tuhý zbytek																
Pyrolyzní kapalina	33,3	140,1	106,8							Pyrolyzní kapalina	33,2	148,8	115,6			Pyrolyzní kapalina	36	272,7	236,7												
Probůblavačká voda	1171,9	1173,6	1,7							Probůblavačká voda	1173,6	1179,9	6,3			Probůblavačká voda	1094,9	1073,9	-21,0												
Probůblavačká olej	638,5	640,5	2,0							Probůblavačká olej	640,5	641,7	1,2			Probůblavačká olej	641,4	542,1	-99,3												
Probůblavačká voda	350,7	351,5	0,8	44,0	111,3					Probůblavačká voda	351,5	351,9	0,4	46,5	123,5	Probůblavačká voda	352,2	352	-0,2	44,9											
Plyn	911,9	959,1	47,2	18,7						Plyn	978,1	1028,1	50,0	18,8		Plyn	82,3	48,9	18,9												
			Σ	100	100	100	100	100	100				Σ	100	100																